

Contribution à l'essai pratique de la verrerie utilisée en Pharmacie et au Laboratoire

Remarques au sujet de la Normalisation
dans le cadre national et international

THÈSE

présentée à la Faculté de Pharmacie pour obtenir le titre de
DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ
(Mention Pharmacie)

PAR

STANISLAS RADOVITCH

*Magister Pharmaciæ de l'Université de Zagreb,
Pharmacien de l'Université de Nancy,
Diplômé d'analyses biologiques et alimentaires
de la Faculté de Pharmacie de Strasbourg,
Pharmacien capitaine de l'Armée yougoslave.*

né à Krizanec (Yougoslavie), le 14 octobre 1904

JURY : MM.

DOURIS, Professeur, *Président.*

PASTUREAU, Professeur.

MEUNIER, chargé de cours magistral. } *juges.*

PARIS

LIBRAIRIE PICART

59, Boulevard Saint-Michel, 59

1935

Contribution à l'essai pratique de la verrerie utilisée en Pharmacie et au Laboratoire

Remarques au sujet de la Normalisation
dans le cadre national et international

THÈSE

présentée à la Faculté de Pharmacie pour obtenir le titre de
DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ
(Mention Pharmacie)

PAR

STANISLAS RADOVITCH

*Magister Pharmaciæ de l'Université de Zagreb,
Pharmacien de l'Université de Nancy,
Diplômé d'analyses biologiques et alimentaires
de la Faculté de Pharmacie de Strasbourg,
Pharmacien capitaine de l'Armée yougoslave,
né à Krizanec (Yougoslavie), le 14 octobre 1904*

JURY : MM.

DOURIS, Professeur, *Président*.

PASTUREAU, Professeur.

MEUNIER, chargé de cours magistral. } *juges.*

PARIS

LIBRAIRIE PICART

59, Boulevard Saint-Michel, 59

1935

PERSONNEL ENSEIGNANT

Doyen honoraire :

M. BRUNTZ, O , I , O  , Recteur de l'Université de Nancy.

Professeurs honoraires :

MM. GRELOT, , I , .

BRUNTZ, O , , I , O  

Doyen :

N....

Assesseur :

M. GILLOT, I , .

Professeurs :

MM.

DOURIS, I  ,  , 	Toxicologie.
PASTUREAU, O  , I  , 	Pharmacie chimique.
SEYOT,  ,  , I  , 	Histoire naturelle.
LASSEUR,  , I  , 	Microbiologie.
GILLOT, I  , 	Matière médicale.
PREVOST, 	Chimie organique.
N... ..	Pharmacie galénique.

Agrégé libre :

M. GIRARDET, , I  Chimie et Toxicologie. |

Chargé de cours magistral :

M. MEUNIER Pharmacie galénique. |

Chargés d'un cours complémentaire :

MM.

VERNIER, I 	Zoologie.
CORDEBARD,  , I 	Analyse chimique.
DONZELOT	Physique.

Chefs de travaux :

MM.

VERNIER, I 	Microbiologie et Parasitologie.
CORDEBARD,  , I 	Chimie et Analyse chimique.
STEIMETZ	Micrographie.
DONZELOT (chargé de travaux)	Physique.
RICHARD (chargé de travaux)	Pharmacie.
COLLET (chargé de travaux)	Chimie biologique et Toxicologie

Secrétariat :

M. E. TRIBOLET, I  Secrétaire. |

La Faculté a arrêté que les opinions émises dans les dissertations qui lui sont présentées doivent être considérées comme propres à leurs auteurs, et qu'elle n'entend ni les approuver ni les imputer.

A MON PRÉSIDENT DE THÈSE

Monsieur le Professeur DOURIS, I   *

Membre correspondant de l'Académie de Médecine

Très respectueux hommage

A MON MAÎTRE

Monsieur le Pharmacien Colonel BRUÈRE O   I   

Lauréat de l'Institut et de l'Académie de Médecine

Hommage de respectueuse reconnaissance.

A MES JUGES

Monsieur le Professeur PASTUREAU O. ,  I.

Monsieur MEUNIER

Chargé de cours, Docteur es-sciences

AVANT-PROPOS

Appelé, de par nos fonctions dans l'Armée, à grouper du matériel pour usages pharmaceutiques et les besoins du laboratoire, nous avons pensé qu'il y aurait quelque intérêt, au point de vue professionnel, à consacrer une étude spéciale à tout ce qui se rapporte à la verrerie.

Il nous est apparu, en outre, que le choix et l'essai pratique des matières et objets qui entrent dans ce domaine, devraient avoir pour conséquence logique un essai d'adaptation aux exigences de la normalisation dont le but essentiel, comme nous le mettrons en relief, est de simplifier, d'unifier et de préciser.

Pour la mise au point de ce travail, nous avons trouvé l'accueil le plus bienveillant et les conseils les plus éclairés auprès de Monsieur le Pharmacien Colonel Bruère, au laboratoire duquel nous avons accompli un premier stage en 1932-33. Rappelé par des raisons majeures, notre étude a pu cependant être poursuivie d'accord avec Monsieur le Professeur Douris, et nous ne saurions trop leur exprimer notre reconnaissance pour nous avoir facilité ce travail.

Nous présentons également nos remerciements les plus sincères à Monsieur le Professeur Pastureau et à Monsieur Meunier, qui ont bien voulu accepter de juger notre travail.

Avant tout autre exposé, il nous a paru nécessaire de rappeler brièvement les origines lointaines du verre et ses multiples applications.

Dans cette étude, nous nous sommes surtout proposé

de mettre en relief les points principaux qui intéressent la verrerie considérée au point de vue flaconnage et répartition en ampoules pour le côté pharmaceutique et du point de vue matériel courant pour le laboratoire, de façon à guider le praticien dans un domaine où l'incertitude a trop longtemps régné, en raison d'un empirisme heureusement combattu actuellement par des fabrications méthodiques du verre.

Il est possible, en effet, de se procurer maintenant du matériel de verrerie offrant, avec sécurité, des garanties pour les qualités physiques (aspect, aptitude au soufflage, résistance thermique) de premier ordre, et dont la neutralité répond aux exigences de certaines déterminations de laboratoire ou de conservation des solutions injectables.

Le plan suivant a servi de base à nos travaux :

HISTORIQUE

Première partie. — Quelques généralités sur le verre. Classification. Verrerie spéciale. Analyse chimique du verre.

Deuxième partie. — Caractères physiques et physico-chimiques du verre.

Troisième partie. — Méthodes d'essais pratiques de la verrerie.

Quatrième partie. — Verrerie et normalisation.

CONCLUSIONS

HISTORIQUE

I

Depuis la plus haute antiquité, la verrerie occupe une place très importante dans les arts; les monuments les plus anciens portent les traces de cette industrie.

Ce sont les Egyptiens qui, les premiers, ont fabriqué le verre, deux mille ans environ avant Jésus-Christ (1).

Dès son berceau en Egypte, la fabrication du verre parvient aux Indes et, par Ceylan, probablement en Chine. D'autre part, elle s'est répandue en Mésopotamie, Foenice et la Grèce où les Romains avaient appris à fabriquer le premier verre. Mais l'industrie du verre marque à Rome son âge d'or après la conquête de l'Egypte. Le peu de développement de cet art à Rome nous est indiqué par le fait que Jules César Octave imposa à la nouvelle province romaine de payer son tribut en objets de verre.

Par cette contribution, qui fut très favorable à la fabrication du verre, l'Egypte conserva le monopole de cette industrie quelques dizaines d'années.

Pendant ce temps, les Romains avaient perfectionné les moyens de la fabrication du verre, et, dans un court délai, leurs produits avaient dépassé, par leur valeur et leur perfectionnements, ceux de l'Egypte.

Avec la domination romaine, en Gaule et en Espa-

(1) Appert et Henrivaux, *Verre et Verrerie* 1894, p. 5. Gauthier-Villars, éd., Paris.

gne, pénètre dans ces pays l'industrie du verre. La fabrication dans ces provinces romaines est complètement sous l'influence de celle de l'Italie. On emploie le verre exclusivement pour la décoration des fenêtres, des édifices religieux, sous forme de mosaïque de verre.

La verrerie en Gaule et en Espagne était florissante jusqu'au démembrement de l'Empire romain.

Pour installer à Byzance la fabrication du verre, les empereurs byzantins appelèrent les ouvriers gaulois et espagnols. Ces verriers étaient exempts de tous impôts ; leur travail était favorisé et protégé par l'Etat même.

C'est à Byzance que nous rencontrons un nouveau développement de la verrerie. Leurs produits avaient été très appréciés et avaient été souvent l'objet de cadeaux royaux. La prédominance industrielle de Byzance cessa avec la prise de cette ville par les Turcs.

C'est Venise qui hérita du monopole de l'industrie verrière et, de la même façon, elle offrit un abri aux verriers byzantins; pour conserver ce monopole, elle les enferma dans l'île de Murano, d'où ils ne pouvaient sortir sous aucun prétexte.

C'est là que pendant plusieurs centaines d'années ont été fabriqués les célèbres glaces et les verres de Venise.

Les Vénitiens gardaient jalousement les secrets de l'art de la verrerie. Mais, malgré les mesures très sévères (Edit du Conseil des Dix), les secrets se répandirent en Allemagne qui créa même un nouveau genre de verrerie : les peintures émaillées.

Après l'Allemagne, c'est la Bohême qui développa cette industrie chez elle, grâce à sa richesse naturelle en bois. Ses verres, à base de potasse, avaient un immense

succès à cause de leur limpidité et d'un nouveau genre de décoration : la gravure sur verre.

En même temps, l'industrie s'installe en Angleterre et Venise perd bientôt son monopole. Il lui restait encore, pour peu de temps, la fabrication des glaces(1).

La verrerie, en France, reprend à l'époque de Clotaire I^{er}, les verriers ayant disparu avec la chute de l'Empire romain.

Au xiv^e siècle, nous trouvons quelques mentions sur cette industrie, qui nous indiquent un certain progrès, mais Venise était beaucoup trop prédominante.

Plus tard, au xvii^e siècle, on rencontre un essai d'installation de l'industrie du verre en France, en y amenant à prix d'or des ouvriers vénitiens. L'usine installée par l'Etat chôma beaucoup plus qu'elle ne travaillait. De plus, les Vénitiens gardaient leur secret devant les Français. Enfin, grâce au mauvais vouloir des ouvriers vénitiens, cet essai n'avait eu aucun succès.

Peu de temps après, un deuxième privilège d'exercer la fabrication du verre en France était accordé à Abraham Thévert. Quelques années plus tard, quand les ouvriers de Murano eurent cessé leur concours technique, les deux premières usines furent réunies par un arrêt du Conseil d'Etat, au château de Saint-Gobain.

Le fait que les ouvriers verriers avaient le titre de gentilhomme nous montre combien cette industrie était privilégiée et appréciée. Ils avaient le droit d'exercer cet art sans cesser d'appartenir à la noblesse.

On comprend bien qu'ils aient réservé les secrets de la fabrication du verre pour eux-mêmes, ne laissant ces privilèges à personne.

(1) Il existe encore aujourd'hui à Venise une grande industrie verrière « Cristalleria Murano ».

De plus, la caractéristique de cette époque était une extrême avarice et, comme le dit Handiquet de Blancourt, « les sages maîtres de l'art préféraient passer pour des ignorants, et même subir une peine de prison perpétuelle, plutôt que d'exposer un secret aussi précieux et aussi beau ».

182

II

Le constant usage et l'habitude émoussent notre curiosité et nous font regarder comme des choses simples et naturelles la plupart des découvertes. Une indifférence nous empêche d'admirer les résultats de longs et patients efforts poursuivis pendant des siècles; tel est le cas du verre qui rend de si grands services à la civilisation humaine.

Les magnifiques inventions du ^{xix}^e siècle nous rendent trop souvent insensibles aux dons des anciens. Si l'on songe seulement aux services que nous a rendus le verre à vitres, nous ne pouvons plus nous imaginer aujourd'hui une maison sans une fenêtre vitrée. Il en est de même pour les glaces qui jouent dans la vie actuelle un rôle considérable à tous les points de vue.

Mais ce n'est pas seulement sous cette forme que le verre présente le plus d'intérêt et il nous paraît indispensable de rappeler brièvement ses multiples applications dans les domaines les plus divers.

La physique, l'optique, l'astronomie, la navigation, la chimie et bien d'autres sciences sont redevables au verre d'une très grande partie de leurs moyens d'action.

Newton a fait ses recherches grâce au prisme et Janssen ses découvertes à l'aide du télescope.

Avons-nous besoin de mentionner l'importance du tube à essais et des éprouvettes au laboratoire de chimie ?

Dans la vie courante, nous nous servons à chaque instant des thermomètres, baromètres, etc.

De nombreuses découvertes ont été faites grâce au verre (rayons cathodiques, rayons X, conservation et étude des gaz rares, etc.).

Pourrait-on imaginer les progrès de la médecine moderne sans la radiographie ?

La photographie artistique doit ses succès merveilleux aux plaques de verre.

La navigation emploie l'irremplaçable périscope, qui permet aux sous-marins d'observer la surface de l'eau et le phare, pour la navigation pendant la nuit.

Combien le microscope n'a-t-il pas rendu de services aux sciences pures et appliquées ? Quand nous ne penserions qu'aux lunettes, quels services ne nous rendent-elles pas ?

Dans tous les domaines, le verre s'est imposé dès qu'il y a eu lieu de réunir à la fois la transparence, la résistance aux solvants et le prix relativement peu élevé.

PREMIERE PARTIE

GÉNÉRALITÉS — CLASSIFICATION VERRERIE SPÉCIALE — ANALYSE CHIMIQUE DU VERRE

CHAPITRE PREMIER

Quelques généralités sur le verre

Le verre est le produit qui résulte de l'association par fusion d'un silicate alcalin avec un ou plusieurs silicates métalliques ou terreux.

La masse en fusion, qui ne représente pas un composé chimique unique, devient, par refroidissement, légère, molle, visqueuse et c'est dans cet état qu'on lui donne des formes diverses, par le soufflage, la pression ou le modelé. Après refroidissement complet, le verre ressemble à un liquide dont l'énorme résistance intérieure au frottement des particules aurait rendu tout mouvement impossible.

L'endurcissement de la masse se fait très vite et une cristallisation n'a pas lieu; c'est pourquoi le verre est une masse amorphe, laquelle reste dans cet état sans s'être cristallisée.

Le *verre* dit *soluble* est composé d'un seul silicate; c'est un produit très fusible, soluble dans l'eau et qui, par conséquent, ne peut pas servir pour la fabrication des objets durables.

Avec l'introduction d'un alcali terreux, ou un oxyde

métallique, on obtient après refroidissement un corps dur et résistant qui constitue le verre proprement dit.

Cette union des deux silicates nous fournit les verres ordinaires et cristaux, dont voici les types de composition :

Type ordinaire :

1. Le verre facilement fusible de système :
 $\text{Na}^2\text{O}, \text{CaO}, 6 \text{SiO}^2.$
2. Le verre difficilement fusible de système :
 $\text{K}^2\text{O}, \text{CaO}, 6 \text{SiO}^2.$

Type cristal :

Le verre plombique de système :
 $\text{K}^2\text{O}, \text{PbO}, 6 \text{SiO}^2.$

Les produits de passage sont les verres de système $\text{K}^2\text{O}, \text{Na}^2\text{O}, \text{CaO}, 6 \text{SiO}^2$ et ceux de $\text{Na}^2\text{O}, \text{CaO}, \text{Al}^2\text{O}^3, \text{SiO}^2.$

L'association d'un silicate alcalin, en général celui de potassium, avec le silicate de plomb, nous donne un produit appelé le cristal.

Ce verre est doué d'un pouvoir réfringent très considérable et c'est pour cette raison qu'on le choisit et le recherche pour un grand nombre d'usages.

Mais, dans la plupart des cas de fabrication du verre spécial, la composition varie considérablement; ceux obtenus avec des silicates alcalins renferment à la fois du sodium et du potassium, avec un silicate métallique ou terreux ou, au contraire, un silicate métallique ou terreux renfermant plusieurs bases.

Parmi les matières premières de la fabrication du verre, c'est le sable ou le quartz qui constitue la matière essentielle.

Le sable est très souvent impur et contient du feldspath, du kaolin, des carbonates de chaux et de magnésie; on y trouve aussi en grande partie des composés ferrugineux qui jouent un rôle important dans la préparation des verres incolores ou verdâtres. Le sable employé pour le verre blanc et les cristaux ne doit pas contenir plus de 0,01 à 0,03 pour cent de fer (en Fe^2O^3). Le sable pour le verre à bouteilles peut contenir jusqu'à 5 % de fer en Fe^2O^3 .

Pour éprouver la qualité du sable, on le soumet à l'analyse chimique et à une épreuve pratique pour juger de sa qualité.

Si le sable est trop fin, il n'est pas bon, puisqu'il se pulvérise, quand on le met dans le fourneau, où il forme une couche plus compacte, qui empêche l'air de s'échapper pendant la fusion, ce qui produit des bulles dans le verre : *défauts mécaniques*.

Le sable contenant du feldspath ou du kaolin est une matière première excellente et s'emploie surtout pour la fabrication de la verrerie de laboratoire.

Le sodium est introduit dans le verre sous forme de carbonate ou de sulfate de sodium.

Si le sulfate est en quantité considérable, il y a formation de sulfure de sodium qui donne au verre un couleur jaune plus ou moins foncée.

En dehors de cela, le sulfate de sodium ne peut être décomposé qu'en présence des carbonates.

Le verre fabriqué avec le sulfate de sodium seul ou n'importe quel sulfate ne se prête pas à un usage général en pratique, puisque dans la partie soluble du verre on trouve le radical sulfate, qui précipitera des sels alcalino-terreux de leurs solutions quand elles y seront conservées.

Le potassium est introduit dans le verre sous forme

de carbonate de potassium, qu'on obtient à partir de mélasses ou de carbonate de potassium d'origine minérale. On préfère ce dernier. Le premier contient comme impureté le carbonate de sodium et le second le chlorure de potassium et l'eau.

Le calcium est introduit sous forme de carbonate de calcium : craie, calcite, marbre, etc., ensuite sous forme de fluorure de calcium et enfin sous celle de phosphate de calcium.

Le plomb est introduit à l'état de minium (Pb^3O^4) ou de sulfure de plomb (Pb S). On préfère le premier à cause de sa pureté et parce qu'il ne contient pas de plomb métallique.

Les matières destinées à la fabrication du verre et employées plus rarement sont : l'acide borique et le borate de sodium, la baryte, la strontiane, la magnésie, l'oxyde de zinc, l'aluminium sous forme d'alun, le kaolin, le feldspath, la pegmatite ou phonolithe, l'oxyde de thallium, la zircone, l'acide phosphorique et l'acide arsénieux.

Comme matières colorantes et décolorantes, on emploie les composés du fer, du manganèse (pyrolusite), du cobalt, du nickel, du chrome, du cuivre, de l'uranium, du sélénium, de l'antimoine, de l'argent, de l'or, de l'étain, etc.

CHAPITRE DEUXIEME

Classification des verres

Les propriétés et la différence dans la composition des verres nous permettent de les diviser en trois groupes généraux :

I. Les verres ordinaires ;

II. Les cristaux ;

III. Les verres spéciaux.

Les composés qui représentent les verres solubles ne sont pas, en effet, des verres proprement dits ; ce sont des composés vitreux.

Les verres ordinaires sont appelés encore verres exempts de plomb, tandis que les cristaux sont des verres plumbeux.

I. Les verres ordinaires

On les divise en trois catégories : verres plats ; verres creux et verres moulés.

La composition de toutes ces sortes de verre varie sensiblement et les caractères de chacune répondent à un besoin déterminé selon l'application.

Les verres *plats* sont divisés en :

Verres à vitres et verres à glace.

Les verres *creux* sont divisés en :

Verres à bouteilles et verres à gobeletterie.

II. Les verres plumbeux ou cristaux

Ces verres sont divisés en quatre catégories :

1) Cristal ordinaire ; 2) flintglass ; 3) strass, et 4) émail.

Résumons en quelques lignes ces diverses compositions.

1. *Verres à vitres*. — C'est un silicate double de sodium et de calcium. On l'obtient en fondant ensemble la silice avec le carbonate de sodium et le carbonate de calcium. Sauf ces trois composants principaux, ce verre contient en proportions très variables de l'alumine, du

fer et du manganèse. La composition actuelle de ces verres varie entre les limites moyennes :

Silice	70 à 73
Alcalis	12 à 16
Chaux	11 à 14
Al, Fe, Mn.....	0,5 à 1,5

2. *Verres à glaces.* — Ces verres ne diffèrent pas beaucoup de ceux à vitres; leur composition moyenne est à peu près la suivante :

Silice	71 à 75
Alcalis	12 à 19
Chaux	4 à 14
Al, Fe, Mn.....	0,5 à 3,5

3. *Verres à bouteilles.* — La composition de cette sorte de verre est la plus variable. Le nombre de bases et la quantité d'oxyde de fer montrent l'intention des fabricants d'avoir une masse très fusible, d'où la diminution de silice en faveur des alcalis.

On fabrique ce verre avec de l'argile, du sable ferrugineux et des débris de verre de toute nature.

La composition moyenne est la suivante :

Silice	55 à 74
Alcalis	5 à 17
Ca, Mg, Ba.....	8 à 30
Al, Fe, Mn	2 à 5

4. *Verres pour gobeletterie.* — Ces verres marquent un passage des verres ordinaires aux verres plombeux. Ils possèdent tantôt la composition du verre à vitres, tantôt celle du verre de Bohême ou du cristal. La caractéristique de ces verres réside surtout dans le fait qu'ils doivent se laisser bien travailler. Cette propriété est assurée par une quantité relativement considérable de chaux.

5. *Verre de Bohême*. — Ce verre diffère du verre ordinaire par une substitution absolue du sodium par le potassium.

6. *Crown-glass*. — Verre très apprécié dans les travaux d'optique. Par sa composition il se rapproche du verre de Bohême, mais contient une quantité plus considérable de potassium que le verre de Bohême.

7. *Cristal ordinaire*. — C'est le représentant des verres plombeux. Ce cristal est un silicate double de potassium et d'oxyde de plomb. On l'obtient en fondant ensemble la silice, le minium et le carbonate de potassium.

8. *Flintglass*. — C'est un cristal plus riche en minium (Pb^2O^3) que le cristal ordinaire.

9. *Strass*. — Ce verre contient encore plus de minium que le flintglass.

CHAPITRE TROISIEME

La verrerie spéciale et l'analyse chimique du verre

Les verres neutres. — Par un choix judicieux des matières pour la fabrication du verre, on peut donner au verre des propriétés chimiques et physiques spéciales.

Autrefois, on n'employait pour la verrerie chimique et les appareils de laboratoire que le verre de Bohême; aujourd'hui, nous disposons de nombreuses sortes de verre de qualité excellente qui peuvent avec succès remplacer le quartz naturel; parmi ces verres, nous croyons utile de mentionner ceux qui se sont imposés par leurs qualités : Pyrex, Schott et Genossen, Fiolax, Serax, Fry, Sibor, Nonsol, Libbey, Macbeth Evans Glass Co (M.E. G.Co), Kavalier, etc.

Le verre employé pour la verrerie de laboratoire doit être difficilement fusible, résistant envers tous les

produits chimiques et de même aux changements brusques de température.

Ces résultats proviennent de ce fait que dans sa fabrication, on n'a pas employé, au moins dans une proportion élevée, d'alcalis. Ces verres contiennent à la place d'alcali, certain pourcentage d'oxydes de zinc et d'aluminium, qui offrent cette résistance aux agents chimiques, tandis que l'acide borique donne une résistance aux changements brusques de température.

Plus le verre est dur et infusible, meilleure est sa résistance à l'action de l'atmosphère et des agents chimiques, exception faite pour l'acide fluorhydrique. Le verre qui contient trop d'alcalis, attire peu à peu l'humidité de l'air et perd son brillant et son poli; plusieurs genres de verres s'altèrent visiblement lorsqu'on les fait bouillir pendant un temps prolongé dans l'eau. La puissance du verre, de résister à l'action de l'eau et aux agents chimiques est, en général, d'autant plus grande que la température de sa fabrication est plus haute, que les proportions de matière pour la fusion sont plus petites et que les rapports équivalents de ses constituants sont mieux respectés.

Verre pour thermomètre. — La plus grande importance pour le verre à thermomètre est son coefficient de dilatation, car c'est lui qui est la cause du déplacement du zéro. Un verre ordinaire possède un coefficient de dilatation entre 0,00003 et 0,00004; il est plus grand si le verre contient plus d'alcalis, de chaux et d'aluminium. Au contraire, le coefficient de dilatation diminue si le verre contient plus de silice, d'acide borique, d'oxyde de zinc et de magnésie.

Le verre de silice possède un coefficient de dilatation de 0,00000054. Le verre de Schott et Genossen, fabriqué pour les essais de ce genre de verre ne contenant

que 59 p. 100 d'oxyde de zinc et 41 p. 100 de silice, possède un coefficient de dilatation de 0,00001092; mais ce verre ne se laisse pas travailler.

Un autre cas où le verre à thermomètre est facile à travailler, c'est celui du verre d'Iéna N 59/III (1) qui ne contient que de la silice, de l'acide borique, de l'aluminium et un peu de sodium. Son coefficient de dilatation est 0,0000057. La dépression du zéro est de 0,04.

On est allé plus loin et le meilleur verre d'Iéna pour les thermomètres est celui N° 665, dont le coefficient de dilatation est 0,0000037. C'est un verre d'oxyde de zinc, d'acide borique et de silice sans alcalis. Ce verre devient mou à une température de 670° et les thermomètres composés de ce verre permettent de mesurer la température jusqu'à 550°.

On emploie le verre 59/III à cause de sa résistance à l'égard de l'eau pour fabriquer les tubes à eau destinés à aller sur les réchauds à vapeur, les autoclaves, etc.

Ces tubes sont composés de deux couches de verre : l'extérieur est de verre ordinaire et l'intérieur de ce verre 59/III.

Verrerie d'optique. — Les conditions que doit remplir la verrerie d'optique se trouvent exprimées par les trois propriétés suivantes :

1. Le passage complet de la lumière;
2. La réfraction et la dispersion de la lumière;
3. L'action de la lumière sur le verre.

Suivant l'agent chimique employé pour sa décoloration, le verre incolore se colore entièrement sous l'action du soleil. Ainsi le verre décoloré avec l'oxyde de manganèse se colore sous l'action du soleil en jaunâtre, violet ou rougeâtre; celui décoloré avec l'oxyde de nickel

(1) Ereckmann, P. E. Chimie et Industrie 1922, t. 8, p. 785.

se colore en jaune sale et celui décoloré par le sélénium en gris.

La lumière qui tombe sur la surface d'un verre ne passe et n'est réfractée qu'en partie, l'autre partie est absorbée. C'est pourquoi le meilleur verre d'optique est celui qui laisse passer la plus grande partie de la lumière.

En général, on emploie comme verre d'optique les cristaux (Crown, Flint, Strass, cristal ordinaire, verre de Bohême...) qui sont constitués par des silicates de potassium et de plomb. Ce verre exige une fabrication très soignée à une température permettant d'obtenir une fusion complète et une parfaite homogénéité, exempte de tension interne.

Pour obtenir ce résultat il y a lieu, en fabriquant ce verre, d'agiter mécaniquement la masse en fusion, puis de la soumettre à un procédé de refroidissement qui dure pendant quelques mois. Enfin, on choisit, pour les lentilles, un verre qui ne présente pas de tension pendant la mesure en lumière polarisée.

Le verre d'Iéna Euphos ne laisse pas passer les rayons ultra-violet; on emploie ce verre pour protéger les yeux des rayons produits par la vapeur de mercure. Le verre d'Uviol d'Iéna, qui remplace la silice pure dans la fabrication des lampes de quartz, est employé, au contraire, dans les appareils pour la stérilisation de l'eau et pour les objectifs destinés à photographier les étoiles.

Les propriétés optiques du verre Pyrex (1) sont, à certains points de vue, comparables à celles du verre Uviol. La transparence du Pyrex est très voisine de celle

(1) Erckmann P. E., Chimie et Industrie 1922, t. 8, p. 786.

du verre Uviol, qui laisse passer les radiations ultraviolettes moyennes émises par l'arc à mercure.

Verres pour les appareils de laboratoire. — Le verre de quartz, dont la fabrication se rapproche de celle du verre ordinaire, est très apprécié dans l'industrie du verre pour les appareils de laboratoire. La fusion du sable de quartz a lieu dans un fourneau électrique bien résistant et le soufflage s'opère au moyen de l'air comprimé. Le travail spécial de ce verre se fait à l'aide d'un chalumeau à gaz, mélange d'hydrogène et d'oxygène, ou encore au moyen de l'arc électrique.

Le verre de quartz, composé de silice pure en cristaux, est entièrement transparent, celui composé de silice en cristaux pulvérisés est transparent, mais contient de petites bulles, tandis que celui fabriqué avec du sable de quartz n'est pas transparent.

Le verre de quartz, qu'on trouve dans le commerce sous forme de capsules, de creusets, de verres à précipiter et à filtration chaude, de fioles et de tubes divers, possède certaines propriétés qui sont très appréciées dans les appareils de laboratoire à cause de sa petite dilatation qui lui permet de supporter un brusque changement de température sans se briser.

Le point de fusion (de la silice pure) du quartz se place vers 1700 degrés tandis que celui du verre de quartz se place à 1550 degrés.

Le verre de quartz à haute température laisse traverser les gaz. Ainsi, l'hélium diffuse déjà à une température de 220, l'hydrogène à 1000, l'oxygène, l'azote et le méthane vers 1300 degrés.

La diffusion des gaz dans les meilleurs verres (Pyrex, Iéna) commence vers 800°.

Le verre de quartz n'est pas attaqué par les acides sulfurique, azotique et chlorhydrique, même à une tem-

pérature très élevée. Il subit un peu les attaques de l'eau, mais il garde malgré tout la première place au point de vue résistance à l'égard de l'eau, des agents chimiques et en particulier des alcalis.

Ce verre est employé, sauf pour les capsules et les creusets (1) pour la fabrication d'aiguilles de torsion, d'aiguilles pour les instruments de précision et pour les microbalances de Nernst, ainsi que pour les étalons de mesures qui ne doivent pas être influencés par les actions thermiques.

Verre pour ampoules. — Depuis les progrès de l'hypodermothérapie, la qualité du verre à ampoule joue un rôle très important. L'importance de la qualité du verre croît de plus en plus.

La plupart des formules des divers Codex se sont efforcées d'indiquer à quelles exigences doit répondre un verre destiné aux liquides injectables. Comme dans la composition générale du verre entrent en partie des matières alcalines et alcalino-terreuses, les premières altérations qui ont été observées dans les liquides injectables ont été celles dues à l'alcalinité, laquelle se décèle par la précipitations des alcaloïdes de leurs sels.

L'eau, dissolvant général, au contact des parois d'ampoules, spécialement à la température de stérilisation, dissout les composés alcalins du verre qui, à leur tour, altèrent les solutions médicamenteuses. E. Baroni (2) a observé que l'action dissolvante de l'eau est d'autant plus grande que dans la composition du verre

(1) Singer L. : Die Keramik im Dienste v. Indus. u. Volkswirtschaft 1923. p. 295 et suiv. Leipzig.

(2) Boll. chim. pharmac. Nov. 1925.

entrent des éléments (comme le zinc) qui paraissent causer l'instabilité.

Les recherches concernant la qualité du verre ont été orientées jusqu'à ces dernières années surtout dans le sens de l'alcalinité, ce que montrent les réactions et les méthodes employées. On s'occupe exclusivement de l'alcalinité et de la tolérance admise pour le verre utilisé dans la pratique courante de l'industrie pharmaceutique.

Mais à l'heure actuelle, d'après les travaux de E. Baroni (1) et surtout de Mauri (2), il est possible de connaître la proportion d'éléments enlevés au verre par les solutions acides, par exemple un verre d'ampoule ne doit contenir, dans sa partie soluble, ni calcium, ni plomb. Les verres pour la fabrication desquels on emploie le fluorure de calcium comme fondant, cèdent de l'acide aux solutions contenues, ce qui peut provoquer l'altération, car le fluorure de calcium se décompose à la température de fusion et met en liberté de l'acide fluorhydrique. Celui-ci, bien que neutralisé par les alcalis du verre, reste toujours en partie libre. Cet acide libre se dissolvant dans le liquide contenu dans l'ampoule produit son altération.

Une autre obligation pour le verre à ampoules ainsi que pour le verre de laboratoire est de ne présenter aucune transformation sous l'action d'une température de 180°. Cet essai joue un rôle important dans la stérilisation des récipients de la verrerie bactériologique, ainsi que pour la stérilisation des ampoules.

Le verre à ampoules doit être neutre, ne pas contenir d'éléments qui pourraient altérer les solutions médi-

(1) *Giornale di Farmacia* 1927, p. 66.

(2) *Giornale chim. Indus. ed Applic.* IX. 1927. p. 168.

camenteuses, mais aussi assez facilement fusible pour assurer une bonne fermeture.

Verres colorés. — La proportion des substances colorantes, abstraction faite de la couleur jaune des verres plombés d'une teneur très élevée en oxyde de plomb, est en proportion très petite dans la masse fondamentale du verre. F. Eckert (1) distingue en principe, d'après l'absorption de la lumière, deux sortes de verres colorés :

1. Les verres dont la coloration est due à la partie ionisable et principalement à celle des métaux lourds;

2. Les verres dont la coloration est due aux matières dissoutes dans la masse colloïdale.

P. P. Feodotieff (2) a essayé d'établir l'influence de la composition du verre sur le ton de la couleur provoqué par les oxydes de fer, de nickel, de cobalt, de cuivre et de manganèse et nous donne les résultats suivants: avec le poids atomique croissant du métal alcalin, la couleur varie du rouge au violet. Les alcalis terreux n'exercent qu'une très faible influence sur la couleur du verre quand ils sont remplacés les uns par les autres dans sa composition; à eux s'appliquent les mêmes subordinations qu'aux alcalis. Le même changement de couleur a lieu si on passe parmi les oxydes des métaux semblables d'un poids atomique plus bas à un poids atomique plus élevé, exemples : le fer, le cobalt, le nickel. D'après ses observations sur l'influence des divers oxydes sur la couleur des verres à base de sodium et de potassium, H. Jackson (3) conclut que les oxydes de métaux, en pré-

(1) Zschacke F. H. : Glas, 1930, p. 116. Leipzig und Dresden Steinkopf, éd.

(2) Zeitsch. f. anorg. u. allg. Chemie 1924. t. 134. p. 87.

(3) Zschacke F. H. : Glas, 1930, p. 116.

sence de peu d'alcali, jouent un rôle basique, et en présence d'une plus grande quantité d'alcali, jouent un rôle acide.

Diverses conditions peuvent modifier les colorations qu'un poids quelconque d'oxyde métallique peut fournir. Ainsi, la coloration sera d'autant plus intense que le verre sera plus basique. On obtient des teintes différentes suivant l'état d'oxydation de l'oxyde métallique, suivant la nature des bases entrant dans la composition du verre, potassium, sodium ou plomb, suivant la température et la durée du séjour du verre à cette température. La cause générale des changements de teinte d'un verre coloré est un changement dans l'état d'oxydation du métal colorant.

La masse vitreuse fondue est un très bon dissolvant de tous les oxydes métalliques, de certains métaux, de quelques métalloïdes et même des sels (1). La dissolution des différents oxydes permet d'obtenir les différents verres colorés. En général, les verres plombeux se colorent plus facilement.

La couleur jaune est produite avec un mélange de peroxyde de fer, de peroxyde de manganèse et de petites quantités de soufre. Le sulfure alcalin qui se forme se dissout dans le verre avec une colorisation jaune orangé. Les substances organiques additionnées au mélange ont pour but de transformer les sulfates alcalins en sulfures. Le sulfure de cadmium fournit un jaune d'or intense, avec une nuance verdâtre. Un jaune brillant est dû à de l'argent métallique dissout dans le verre.

L'oxyde d'uranium seul fournit un vert jaunâtre;

(1) Post et Neumann : Traité complet et d'anal. chim. II, fasc. 1^{er}, p. 171.

employé avec un peu d'oxydule de cuivre, il donne un ton jaune canari.

L'oxyde de cobalt colore le verre en bleu; une quantité extrêmement faible de cet oxyde suffit pour produire une coloration intense. Le mélange d'oxyde de cobalt et d'oxyde de chrome donne un bleu particulier. L'oxyde de cuivre fournit aussi un beau bleu ciel, mais seulement dans les verres de potasse riches en silice et pauvres en chaux.

Le verre est coloré en violet par l'oxyde de manganèse. Une forte proportion de cet oxyde fait paraître le verre complètement noir. Cette coloration dépend de la température, car l'oxyde de manganèse (MnO^2) se décompose à la chaleur de 1400° en donnant de l'oxygène de l'oxydule de manganèse (MnO) qui est incolore.

Les conditions de coloration avec les oxydes de fer dépendent aussi de la température de fusion. La couleur verte est due à l'oxydule de fer (FeO), tandis que l'oxyde de fer (Fe^2O^3) fournit un verre incolore. Les oxydes de chrome, de cuivre et d'uranium donnent un vert jaune. Des mélanges de différents oxydes métalliques donnent aussi au verre une couleur verte; ainsi, le mélange de peroxyde de fer, d'oxyde de manganèse et de protoxyde de cobalt donne un vert foncé, et le mélange d'oxydule de cuivre, de bichromate de potassium et d'oxyde de chrome un vert brillant.

Les verres se colorent en rouge lorsqu'on y fait dissoudre, dans des conditions convenables, de l'or ou du cuivre métalliques. Avec l'or se colorent en rouge les cristaux, et avec le cuivre les verres exempts de plomb. La couleur orangée du verre est obtenue par l'emploi simultané de sélénium et de sulfure de cadmium ou de sélénium et d'uranate de sodium.

En général, le pouvoir dissolvant du verre pour les oxydes métalliques est plus grand à chaud qu'à froid. Cette particularité permet de dissoudre de grandes quantités d'oxydes métalliques, de métaux et de sels (sulfate de calcium, phosphate de calcium, fluorures de plomb, de zinc, d'aluminium) dans la masse vitreuse fondue et de séparer ceux-ci en totalité ou en partie dans le verre refroidi.

Suivant les circonstances, le verre devient opaque ou il s'y forme des cristaux (le verre d'aventurine et d'hématinone).

Actuellement, l'emploi du verre coloré est exceptionnel au laboratoire (verre de cobalt pour détection par les rayons U.V., etc.) et limité en pharmacie, dans la majorité des cas, du jaune orangé plus ou moins accentué, dans un double but :

1. Assurer une protection des produits altérables à la lumière;
2. Permettre une distinction entre les médicaments ordinaires et les substances toxiques.

ANALYSE CHIMIQUE DU VERRE

L'analyse complète des verres présente parfois de notables difficultés et il n'est pas toujours possible d'indiquer une marche d'analyse applicable à tous les cas. Il est, par suite, recommandable de faire précéder l'analyse quantitative d'une analyse qualitative.

Les éléments que l'on retrouve à peu près dans tous les verres sont : la silice, l'alumine, l'oxyde de manganèse, l'oxyde de fer, la chaux et les alcalis. Outre ces substances, on y rencontre également en vue de propriétés spéciales : le plomb, la baryte, les oxydes de zinc et

d'étain, l'antimoine, les acides borique, arsénieux, fluorhydrique, phosphorique et sulfurique. L'analyse qualitative peut seule indiquer la marche à suivre dans l'analyse quantitative.

On commence, d'après Meurice (1), par préparer l'échantillon moyen pour avoir la matière à analyser sous forme d'une poussière impalpable.

Dans une première prise d'essais ou dose, suivant les procédés classiques d'analyse des silicates (2) : silice, fer, aluminium, zinc, manganèse, calcium et magnésium (3).

On prend pour le dosage des alcalis une seconde prise d'essais : ceux-ci sont dosés par plusieurs méthodes, qu'on peut diviser en deux catégories :

1. Les méthodes dans lesquelles on emploie, comme agent de désagrégation du verre, l'acide fluorhydrique ou les sels de cet acide;

2. Les méthodes dans lesquelles on emploie comme agent de désagrégation le mélange des sels fondants.

Parmi les premières, nous mentionnons :

le procédé de Berzelius (2);

le procédé d'Appert et Henrivaux (4) et celui de Noël (5).

Parmi les seconds procédés est celui de Lawrence Smith (2).

Dans toutes ces méthodes, on dose l'ensemble des alcalis à l'état de sels. Le potassium est dosé ensuite

(1) Meurice : Cours d'anal. quant. des prod. des industries chimiques, Paris 1933, p. 66.

(2) Treadwell : Manuel de chim. anal. 1934. II, p. 451 et suiv.

(3) Ronnet : Analyse chim. du verre ord., Annales des Fals. et Fraudes Janvier-Février 1918, p. 26.

(4) Appert et Henrivaux : Verre et Verrerie 1894, p. 65.

(5) L'Ingénieur-chimiste XX. 16. N° 92, 1932, p. 38.

suivant la méthode classique au chloroplatinate de sodium, ou bien à l'état de perchlorate de potassium. Le sodium est calculé par différence.

Le plomb est précipité du liquide de désagrégation par l'hydrogène sulfuré et dosé à l'état de sulfate de plomb.

Le baryum est dosé, après l'élimination de métaux lourds, au moyen de l'acide sulfurique à l'état de sulfate de baryum.

L'arsenic, l'antimoine et l'étain sont dosés, après la désagrégation du verre, par un excès de mélange à parties égales de carbonate de sodium et de soufre (1). Après refroidissement, on traite la masse fondue par l'eau et on sépare la solution jaune du résidu par filtration. La solution renferme l'étain, l'arsenic, l'antimoine et les alcalis qu'on sépare d'après les procédés habituels d'analyse quantitative (2).

En l'absence de l'antimoine et de l'étain dans certains verres spéciaux (Pyrex), l'arsenic peut être dosé par le procédé de Levot (3) à l'état de pyroarséniate de magnésium.

L'acide borique se dose par plusieurs méthodes :

1° Méthode de Hönig et Spitz (4) par pesée de borate de calcium formé au contact de borate de méthyle avec une quantité connue de chaux.

2° Méthode de Rosenblatt-Gooch par pesée du

(1) Post et Neumann : Traité complet d'anal. chim. II. fasc. 1^{er}, p. 191.

(2) Treadwell : Manuel de Ch. anal. 1934. II, p. 217, 221, 234.

(3) Treadwell : Manuel de Ch. anal. 1934. II, p. 193.

(4) Meurice : Cours d'anal. quant. des prod. des indus. chim. Paris 1933, p. 86.

borate de calcium formé en contact de borate de méthyle avec une quantité connue de chaux (1).

3^e Méthode de Classen (2) par pesée du borotungstate de sodium formé en présence de borate de méthyle avec une quantité connue de tungstate de sodium.

L'acide phosphorique se rencontre dans certains verres opaques sous forme de phosphate de calcium. Pour caractériser sa présence, on désagrège le verre à l'aide de carbonate sodico-potassique en procédant comme il a été déjà indiqué (Meurice). On précipite l'acide phosphorique à l'état de phosphate d'aluminium, qu'on redissout dans l'acide nitrique dilué et l'eau bouillante. On le dose finalement sous forme de phosphomolybdate d'ammoniaque.

Le dosage du *fluor*, en présence de la silice, est une opération délicate. On le dose après avoir désagrégué le verre à l'aide de carbonate de sodium à l'état de fluore de calcium (3).

L'acide sulfurique qui entre dans la composition du verre sous forme de sulfates est dosé à l'état de sulfate de baryum après l'élimination de la silice.

(1) Treadwell, 1934. II, p. 392.

(2) Post et Neumann, II, fasc. 1^{er}, p. 192.

(3) Treadwell, 1934. II, p. 432.

DEUXIÈME PARTIE

CARACTÈRES PHYSIQUES ET PHYSICO-CHIMIQUES DU VERRE

CHAPITRE PREMIER

Caractères physiques

A. — *Influence des agents physiques sur le verre*

Traitement du verre par la chaleur et variation de la densité du verre. — L'apparition des « tensions » (1) dépend en substance de la conductibilité de la chaleur et de la dilatation du verre par la chaleur; en effet, plus la conductibilité de la chaleur est grande, plus vite pourront être égalisées les différences de température provoquées par le refroidissement. D'autre part, plus la dilatation par la chaleur est petite, moins les tensions par un refroidissement rapide, pourront se produire par suite d'une contraction peu considérable (2). Le dégagement des tensions par la casse du verre sera déterminé en outre par la solidité et par les propriétés élastiques du verre. Les verres d'une solidité plus forte et d'une élasticité plus grande supportent des tensions plus hautes que ceux d'une solidité plus basse et d'une élasticité plus petite.

(1) On comprend sous ce terme l'ensemble des phénomènes *internes* provoqués par des agents physiques et chimiques.

(2) Zschake F. H. Glas, 1930, p. 37.

La dilatation par la chaleur est une conséquence de la modification de la densité par la température. La dilatation et la densité sont approximativement les propriétés additives du verre. Pourtant, dans de nombreux cas, on remarque des influences de la constitution qui ne permettent pas une évaluation exacte de ces deux propriétés, à partir des constantes des oxydes qu'il contient.

La densité du verre est environ 2,4 pour les verres optiques les plus légers avec une grande teneur en fluor, et environ 6,3 pour les lourds silicates de plomb. La densité des verres ordinaires — les silicates alcalins — est environ 2,5.

Les variations dans la densité peuvent avoir leur cause dans l'hétérogénéité chimique, dans les tensions et les influences de passage de la chaleur. Ainsi G. Berndt (1) a trouvé une élévation de la densité dans un verre borosilicaté de 2,5161 à 2,5356 par suite d'un refroidissement léger. D'autres auteurs, comme A.-A. Tool et B.-B. Lloyd puis A.-R. Payne (2), signalent que le changement de la valeur de la densité peut être occasionné à la suite d'un traitement par la chaleur ou par des tensions dans le verre.

Dilatation du verre par la chaleur. — On trouve le coefficient de dilatation par une détermination relative de la densité ou par la mesure du volume du verre mis à l'épreuve à différentes températures. La détermination du coefficient linéaire de la dilatation se pratique ou bien absolument par la méthode de comparaison (la méthode de Laplace-Lavoisier) ou par cette même méthode modifiée. On mesure la longueur de la baguette compa-

(1) Zeitschr. f. Instrumentenkunde, 1920, t. 40, p. 20.

(2) Glass Indust. 1928. 36. p. 244; 1928. 9. p. 191.

rativement à la longueur égale d'une baguette prise comme normale d'une dilatation connue.

Les différentes applications de cette méthode se distinguent avant tout dans la manière d'observer la différenciation réciproque des surfaces finales des deux baguettes. Une autre méthode, d'une détermination relative, est celle d'Abbe-Fitzeau (1) : le changement relatif dans une dimension de deux corps mis à la mesure et lesquels se trouvent entièrement dans l'espace de température, est observé par des bandes d'interférences produites par le mouvement propre.

D.-E. Scharp (2) a décrit une méthode rapide pour la détermination de la dilatation sous l'action de la chaleur de deux verres. Cet auteur a trouvé deux coefficients de dilatation tirés de l'étude des déformations de deux fils en verre soudés ensemble.

Un autre auteur américain, F.-E. Wright (3), tire de l'étude des tensions, qui apparaissent quant au fond de deux verres, la mesure pour différencier les deux coefficients de dilatation.

Anomalies dans la dilatation par la chaleur. — Les travaux de C.-G. Peters et C.-H. Cragoe (3) ont montré une anomalie de la dilatation aux environs de 500° C., laquelle se manifeste dans le changement de sens de la courbe de dilatation et correspond aux anomalies dues aux autres propriétés physiques. Les points où ces changements ont lieu seront influencés par le traitement de la chaleur jusqu'à ce qu'ils puissent être repoussés par les températures plus hautes par un mauvais refroidisse-

(1) Le Ghatelier H.: La silice et les silicates, 1914, p. 294.

(2) The Journal of the Amer. Cer. Society, 1921, t. 4, p. 219.

(3) The Journal of the Optic. Society Amer, 1921, t. 5, p. 453; 1920, t. 4, p. 105.

ment. Dans ce domaine de la phase critique a lieu une absorption de la chaleur du verre, en même temps qu'un changement dans les transformations dues à la température et dans la capacité de conductivité électrique.

P. Lafon (1) distingue deux anomalies. La première est provoquée par l'augmentation des tensions dans le verre à une température déterminée. L'autre anomalie est convertible et consiste d'après Lafon en une transformation allotropique de l'acide silicique amorphe, par laquelle on explique aussi l'absorption de la chaleur latente, quand on chauffe le verre à la température où il se ramollit.

D'après M. Samsoen (2), la température du commencement de l'anomalie de dilatation est environ 30° C. plus bas que celle où le verre ne peut plus supporter une pression de 100 grammes par centimètre carré. Elle est pour tous les verres un indice général et elle est un phénomène purement physique qu'on peut expliquer comme dépendant de la viscosité.

La dilatation du verre par la chaleur varie avec sa composition. — Les valeurs des constantes physiques évaluées par M. Vinkelmann et O. Schott (3) avaient fait l'objet, dans ces derniers temps, de vérifications détaillées. Ainsi W.-E.-S. Turner et ses collaborateurs avaient fait une vérification détaillée et une nouvelle évaluation des constantes. La constante de la dilatation par la chaleur a été, en général, confirmée; pour l'acide borique on a trouvé qu'avec une teneur croissante en acide borique, la dilatation par la chaleur atteint un

(1) Comptes rendus des séances de l'Acad. des Sc., 1922, t. 175, p. 955.

(2) Comptes rendus de l'Ac. des Sc., 1925, t. 181, p. 354; 1926, t. 182, p. 517 et 1384.

(3) Annalen der Physik, 1894, t. 51, p. 730.

minimum. Dans les verres qui n'ont dans leur composition que de l'anhydride borique (B^2O^3) et la silice (SiO^2) on ne peut pas établir le minimum dans la courbe de la dilatation par la chaleur (1).

D'après J. Kitaigorodski et S. Rodin (2), la dilatation par la chaleur croît avec l'augmentation des alcalis et de la chaux (CaO) et en même temps avec la diminution de l'alumine (Al^2O^3) et de la silice (SiO^2).

M. Samsoen (3) a examiné la dilatation par la chaleur du verre qui est composé de silicate de soude. Il a trouvé qu'une composition de 56 % SiO^2 et 44 % Na^2O donnait le maximum de la dilatation.

Dans son travail, J. Salpeter (4) a tenté de tirer un rapport de l'influence de la teneur en oxydes sur la dilatation par la chaleur en fonction du volume des atomes des éléments. Il a trouvé que, sur la courbe, les volumes des atomes des éléments sont en fonction arithmétique, les oxydes qui augmentent la dilatation se trouvant dans les maxima et les éléments qui diminuent la dilatation se trouvant dans les minima de la courbe.

Les effets thermiques. — Les effets thermiques qu'on remarque tout d'abord dans le verre à thermomètre et dans le verre pour tous les appareils gradués sont dus à deux phénomènes différents :

1° Le vieillissement du verre qui provoque un déplacement progressif du zéro.

2° L'effet thermique proprement dit, qui se manifeste en ce que, après un traitement par la chaleur, le volume correspondant à la nouvelle température constante

(1) Glastechnische Berichte, 1928-29, t. 6, p. 393.

(2) The Journ. of the Society of Glass technol., 1928, t. 12, p. 164.

(3) Compt. rend. de l'Acad. des Sc. 1926, t. 183, p. 285.

(4) Zeitschr. f. technische Phys., 1923, t. 4, p. 36.

est atteint seulement quelques instants après l'obtention de la température. Le déplacement du zéro est provoqué par cet effet. On peut considérer la marche de la dépression comme une fonction carrée de la température atteinte.

On peut éviter la montée progressive du zéro par un vieillissement artificiel du verre (1).

Tous ces phénomènes sont produits, d'après plusieurs auteurs, par des influences dues à la constitution.

L'influence de la composition du verre sur la résistance thermique. — La résistance thermique du verre dépend de ses propriétés physiques. Le verre est d'autant plus résistant aux diverses variations de température que ses constantes physiques sont plus rapprochées des constantes de la matière première. Ainsi le quartz a une résistance thermique considérable, vu son point de fusion très élevé, son coefficient de dilatation très petit, etc...

L'expérience démontre que les verres ordinaires dans la composition desquels entre une grande quantité d'alcalis ne supportent pas un changement brusque de température, et que les verres dont la composition est faible en alcalis sont plus résistants à ces changements.

Une contenance croissante en chaux et en magnésie diminue également la résistance thermique du verre.

L'analyse chimique de diverses sortes de verres a montré qu'en réalité les meilleurs verres ne contenaient que des faibles quantités d'alcalis et quelquefois des traces seules d'alcalis terreux. Ainsi le verre Pyrex ne contient que de 4 à 5 % d'oxyde de sodium, le verre d'Iéna en contient de 7 à 8 % (2), etc., tandis qu'un verre.

(1) Zeitschr. f. Instrumentenkunde, 1926, t. 46, p. 415.

(2) Walker et Smither : Technologic Papers of the Bureau of Stand, 1918, n° 107, p. 8.

ordinaire en contient de 16 à 20 %. Le verre contenant des alcalis terreux (Ba O , Ca O) est plus résistant que le verre ne contenant que des alcalis (Na^2O , K^2O), mais avec l'augmentation des alcalis terreux diminue la résistance thermique (1) et au contraire l'augmentation de l'oxyde d'alumine accroît la résistance thermique.

Un des agents les plus actifs dans la résistance thermique du verre est : l'anhydride borique. La présence de ce composé dans les différentes sortes de verres rend ceux-ci très résistants aux changements brusques de température. L'augmentation de l'acide borique dans la composition du verre diminue considérablement sa dilatation par la chaleur, ce qui est un facteur très important dans la résistance thermique. Le verre contenant en quantité élevée de l'acide borique et de la silice se rapproche par ses constantes physiques de la silice pure.

Les verres contenant en quantité élevée de la silice, de l'anhydride borique et peu d'alcalis (Pyrex, Libbey, Fry, etc.) ont donné, d'après les essais de H. Walker et F. W. Smither (2), de très bons résultats à la résistance thermique.

La préparation et la fabrication d'un verre sont de première importance en ce qui concerne sa résistance thermique. Cette propriété est d'autant plus grande que la température de sa fabrication a été plus élevée. Pour obtenir la fusion d'une masse de verre pauvre en matières nécessaires à sa fusion et riche en silice, on doit avoir recours à une température plus élevée. Enfin les proportions et les rapports entre les constituants doivent être toujours rigoureusement exacts et constants.

(1) The Journal of the Society of Glass technology, 1928, t. 12, p. 285.

(2) Technologic Papers, n° 107, 1918, p. 20.

B. — *Les propriétés élastiques du verre*

La déformation élastique est instantanée, temporaire ou permanente.

La déformation élastique permanente est insignifiante à la température ordinaire, mais sous les hautes températures elle obtient une importance dominante.

D'après Poisson et Maxwell, les liquides et les corps solides se distinguent entre eux grâce à leurs propriétés élastiques, uniquement par la durée de leur temps de relaxation; on se demande tout de même encore pour le verre si c'est aussi le changement de la densité par suite de la déformation ou les transformations moléculaires qui doivent être ramenées à la relaxation, car, d'après R. Reiger (1), on ne s'explique pas encore ces conditions dans les corps plastiques et solides.

D'après J. Salpeter (2), la compensation des tensions élastiques intérieures dans le verre, par la montée de la température jusqu'au point d'amollissement, peut conduire en partie à un changement stable (fixe) de la densité.

L'élasticité du verre varie avec sa composition. — D'après J.R. Clarke et W.E.S. Turner (3), l'élasticité résulte d'une augmentation régulière de la quantité de calcium avec une diminution proportionnelle du sodium.

G. Gehlhoff et M. Thomas (4) ont examiné la dépendance d'élasticité de la composition au moyen d'essais de

(1) Verhandlungen d. Deutsch. Physikal. Gesellschaft, 1919, t. 21, p. 421.

(2) Zeitschrift f. technische Physik, 1920, t. 1, p. 221.

(3) The Journal of the Society of Glass technology, 1919, t. 3, p. 260.

(4) Zeitschrift f. technische Physik, 1926, t. 7, p. 105.

courbure sur les baguettes. Ils ont établi une dépendance considérable de la composition et se sont aperçus que c'est surtout l'oxyde de chaux (Ca O) qui diminue l'élasticité, tandis que cette dépendance est très élevée avec l'oxyde de potassium (K^2O) et les petites quantités d'anhydride borique (B^2O^3).

Influence de la température et de la pression sur l'élasticité. — En général l'élasticité du verre est plus accentuée à une température basse. Ainsi G. Berndt (1) trouve un plus grand module d'élasticité dans le verre lentement refroidi que dans le verre d'une forte tension.

En ce qui concerne l'influence de la pression sur la compressibilité, les verres montrent un caractère variable.

La compressibilité croît en partie avec une pression montante et d'autre part elle s'abaisse en partie. Une anomalie a été présentée par le verre Pyrex, ce qu'on doit ramener une quantité élevée de silice.

La solidité mécanique varie avec de la composition. — Entre la solidité mécanique et le volume d'atome des éléments, il paraît y avoir d'après les rapports connus un parallélisme entre le numéro d'ordre et les propriétés de J. Salpeter (2). En ce qui concerne les éléments qui se trouvent dans les minima de la courbe des volumes d'atomes et des numéros d'ordre la solidité de pression et la solidité de traction augmentent, tandis qu'elles s'abaissent toutes les deux pour ceux qui se trouvent dans les maxima.

La résistance du verre au choc est calculée par O. Knapp (3) grâce aux équations utilisées dans la résis-

(1) Zeitschr. f. Instrum. Kunde, 1920, t. 40, p. 20.

(2) Zeitschr. f. techn. Physik, 1923, t. 4, p. 36.

(3) Glass Indus., 1927, 35, p. 245.

tance à la chaleur et de ses facteurs pour les oxydes en particulier.

La solidité contre le choc est directement proportionnelle à la solidité de traction et inversement proportionnelle avec le produit de multiplication du coefficient de dilatation et le module d'élasticité.

Le rapport entre les propriétés mécaniques et la composition du verre a été examiné sur une série de verres systématiquement liquéfiés par G. Gehlhoff et M. Thomas (1) qui ont montré une relation importante entre les propriétés mécaniques et la composition. Ainsi; par exemple, une élévation de la solidité mécanique a lieu dans la plupart des cas quand on remplace le quartz (Si O_2) par les oxydes de métaux, mais au-dessus d'une quantité déterminée la substitution a pour conséquence un abaissement de la résistance.

L'influence de l'oxyde de baryum (Ba O) sur les propriétés mécaniques du verre à vitres a été examinée par A. Silverman (2), qui a pu établir qu'une addition d'oxyde de baryum (Ba O) rend le verre plus résistant au choc.

Il existe plusieurs méthodes pour l'étude de la résistance.

W. Ewald (3) détermine la résistance au choc de baguettes de verre chargées au moyen d'un cylindre creux qui plonge dans l'eau; par la variation du niveau de l'eau dans le cylindre on fait varier la charge.

Pour l'examen du verre à construction, on a fait une série d'appareils avec lesquels on peut effectuer les épreuves les plus diverses de fragilité.

(1) Zeitschrift f. techn. Physik, 1926, t. 7, p. 105.

(2) The Journal of the Society of Chemical Indus., 1915, t. 34, p. 399.

(3) Glass Indust., 1926, 34, p. 164.

La dureté du verre. — D'après H. Hertz (1), on mesure la dureté d'un corps par la pression normale sur l'unité de surface, qui doit régner au centre d'une surface de pression circulaire, afin que les tensions sur un point du corps atteignent justement la limite d'élasticité.

D'après B. Halle (2), la dureté du verre est inversement proportionnelle à la perte de poids que subit le verre soumis à l'action d'un disque à polir.

J.-W. Scott (3) décrit un intéressant appareil pour mesurer la dureté du polissage du verre. Sur un morceau mis à l'épreuve, d'un poids connu, tombe d'une hauteur déterminée sous un angle de 60° une quantité qu'on détermine ex tempore d'un sable dont la grosseur du grain est bien déterminée. L'essai doit être observé pendant dix minutes. Après ce temps, la perte de ce poids constaté dans ce verre donne la mesure de dureté de polissage.

D'après G. Berndt (4), qui a critiqué les méthodes à examiner la dureté, il faut distinguer autant de duretés qu'il y a de méthodes d'attaque, de pénétration d'un corps dans l'autre.

Fragilité (résistance au choc). — La fragilité d'un verre est déterminée par le travail nécessaire pour rompre par choc une prise d'essai à section carrée.

Ce travail est rapporté à un même volume. G. Gehlhoff et M. Thomas (5) décrivent un appareil chargé de déterminer la fragilité au moyen d'essai de choc, ils donnent aussi, comme exemple, des essais sur la fragilité du verre dévitrifié. D'après ces résultats, un avant-

(1) Journ. f. reine u. angewendete Mathematik., 1881, 92, p. 156.

(2) Deutsche Opt. Wochenschr., 1922, 8, p. 98.

(3) The Journ. of the Soc. of Glass techn., 1927, t. 11, p. 347.

(4) Monatsbl. d. Berl. Bezirksver. d. D. Ing., 1920, p. 77.

(5) The Journ. of the Amer. Cer. Soc., 1924, t. 7, p. 342.

traitement thermique est d'une grande influence en ce qui concerne la fragilité, laquelle augmente lorsque la température du traitement est abaissée. Dans un certain intervalle de température, on constatait une forte variation de résistance au choc; la limite supérieure de cet intervalle coïncide avec la limite supérieure de la dévitrification. Une fragilité élevée de quelques verres dévitrifiés provient d'une formation inégale des cristaux par suite d'inégalité de température.

D'après J.-F. Hyslop (1), les particules de fluor dans les verres fortement visqueux prennent la forme sphérique, mais si la fusion est plus facile il y a formation de cristaux de fluor, ce qui diminue fortement la résistance au choc de ce verre.

C. — *Les propriétés optiques du verre*

1° Dans le domaine de la verrerie optique, il y a une littérature très importante. Ce sont surtout les auteurs américains qui traitent la technologie des verres d'optique.

Ainsi, O.W. Parkert (2) nous indique les précautions que nous devons prendre lors de la fabrication des verres d'optique en ce qui concerne la préparation et la fonte pour obtenir un bon produit.

C.-J. Peddle va plus loin sur le même sujet et nous donne aussi certains procédés de refroidissement. Il essaie de tirer des conclusions sur les relations de composition et les constantes d'optiques d'après la fonte et à partir d'un ordre systématique.

2° La classification générale des verres n'a pas été

(1) The Journ. Soc. Glass techn., 1927, t. 11, p. 362.

(2) Glass Indus., 1919, 30, p. 33.

réalisée jusqu'à présent. Une telle classification n'a pas semblé utile, car la composition des verres varie beaucoup. Dans cette dernière peuvent entrer tous les éléments connus.

Une classification des verres d'optique est déjà plus facile à réaliser. On trouve les classifications d'après les constantes optiques et d'après la composition chimique. La plupart des auteurs préfèrent la classification d'après la composition chimique, car les constantes optiques sont toujours dépendantes des éléments constitutifs du verre.

Ainsi, G.-W. Morey (1) classe les verres d'optique en quatre grandes catégories : barytekrown, baryte-flint, crown et flint.

C.-J. Peddle (2) ajoute à ces quatre groupes: zink-crown, fluor-crown et phosphate-crown.

Au contraire, R.-J. Montgomery (3) fait des verres optiques vingt-trois groupes d'une division détaillée qui dérive, de même que celles de Morey et Peddle, de la composition chimique des verres.

3° Le manque d'homogénéité exerce une influence considérable sur les constantes optiques du verre. Il prévient au point de vue physique et spécialement en ce qui concerne la densité des déformations locales et au point de vue chimique d'une composition hétérogène du verre.

Le manque d'homogénéité provoque d'assez grandes différences dans les valeurs de l'indice de réfraction et les auteurs ne donnent pas de résultats concordants à ce sujet.

(1) Journ. Opt. Soc. Amer., 1920, t. 4, p. 205.

(2) Journ. Soc. Glass techn., 1921, 5, p. 3.

(3) Journ. Amer. Cer. Soc., 1919, t. 2, p. 432.

En ce qui concerne l'influence de la composition du verre sur la réfraction, malgré de nombreuses recherches, il n'est pas possible d'expliquer de façon satisfaisante le rapport existant entre la composition du verre et les constantes optiques. Il paraît impossible, d'après les mesures faites jusqu'à présent, de tirer une relation avec la teneur en oxydes.

Nous trouvons chez de nombreux auteurs des essais pour calculer l'indice de réfraction à partir de la composition chimique du verre. Ainsi A.-N. Finn et H.-G. Thomson (1) avaient essayé de les calculer et ils avaient trouvé par analogie à leurs formules, pour le calcul de la densité, que l'indice de réfraction d'un verre est égal à la somme des indices de réfraction de ses composants chimiques, les oxydes, qui font la constitution de ce verre.

4° L'indice de réfraction dépend aussi de la température. Tous les verres, dont la dilatation par la chaleur est mesurable, c'est-à-dire les verres qui montrent un coefficient de dilatation positif, possèdent un indice de réfraction qui augmente avec la température.

F. Eckert (2) explique ce phénomène par des influences dues à la constitution. Il conclue que les valeurs pour les constantes optiques sont, en effet, dépendantes d'un dernier traitement par la chaleur, ce qu'on pourra expliquer seulement par un blocage constitutionnel.

L'indice de réfraction des verres qui ne possèdent pas un coefficient de dilatation positif ne change pas avec la température, c'est-à-dire que la température n'a pas d'influence sur l'indice de réfraction. Ce dernier cas

(1) Journ. Amer. Cer. Soc., 1925, t. 8, p. 505.

(2) Zeitschr. f. techn. Phys., t. 7, p. 282.

se présente surtout dans le quartz et parmi les verres d'optique comme le fluor-crown. Dans presque tous les verres, l'indice de réfraction augmente avec la chaleur.

Absorption de la lumière. — Un verre qui ne possède pas dans sa composition d'oxydes de métaux lourds, ni d'oxydes d'éléments qui précipitent sous forme de sulfates ne montre aucune absorption notable dans le spectre visible. Au contraire, une absorption partielle considérable a lieu dans la partie invisible du spectre (1).

L'absorption dans la partie infra-rouge du spectre est influencée tout d'abord à proximité de la limite du spectre visible par la silice, mais, dans la partie d'ondes plus longues, elle est influencée par des composants basiques. L'absorption dans la partie ultra-violet du spectre est produite en substance par l'influence des bases, lesquelles diminuent fortement la haute transparence des acides.

A la suite de cet effet, on peut constater facilement dans les verres les plus purs l'influence d'une souillure occasionnée par les oxydes des métaux lourds, parmi lesquels on trouve particulièrement le fer bien qu'à l'état de traces seulement.

L'absorption dans la partie infra-rouge du spectre pour les verres crown est très voisine de la partie visible du spectre. Les verres flint, qui possèdent une haute dispersion, viennent, pour l'absorption dans l'infra-rouge, après les crowns. Les extrêmes appartiennent aux verres borosilicatés et aux verres phosphatés.

Beaucoup plus intéressante est l'absorption dans la partie ultra-violet du spectre, car c'est cette partie du spectre qui fournit les rayons chimiquement actifs; ce

(1) Zschake F. G.: Glass, 1930, p. 60.

sont surtout les rayons ultra-violetes qui ont une grande importance dans la médecine pratique (traitement par les rayons ultra-violetes). De nombreux travaux publiés par le Bureau of Standards (1), il ressort que la perméabilité aux rayons ultra-violetes n'est pas une valeur constante, mais que, sous l'influence du rayonnement ultra-violet, il s'oppose une transformation moléculaire, laquelle est en rapport avec la diminution de la perméabilité; cette diminution a donc une valeur limitée.

D'après J.-R. Clarke et W.-E.-S. Turner (2), qui avaient étudié la perméabilité aux rayons ultra-violetes des verres contenant dans leur composition du silicate de soude et de la chaux, avaient trouvé que la limite de la perméabilité aux rayons pour tous les verres est pour les rayons d'une longueur d'onde de 2.950 Angstroem ($\text{\AA}$) et que cette perméabilité est indépendante de la composition.

Une autre communication (3) nous indique que la perméabilité aux rayons ultra-violetes est en étroite relation avec la teneur en oxyde ferrique (Fe^2O^3) qui cause une altération du verre. Le fer se trouve en effet dans le verre sous forme d'oxyde ferreux (FeO); celui-ci, par action des rayons ultra-violetes, se transforme en oxyde ferrique (Fe^2O^3) qui cause l'altération du verre. A la suite de cette altération, il y a une diminution de la perméabilité aux rayons ultra-violetes.

(1) Glass Indus., 1928, t. 9, p. 35.

(2) Journ. Soc. Glass techn. 1920, t. 4, p. 111.

(3) Journ. Soc. Glass techn. 1928, t. 12, p. 27.

CHAPITRE DEUXIÈME

Caractères physico-chimiques

A. — Tenue des verres à l'égard des gaz et des liquides

Ce sont surtout la diffusion et l'absorption qui jouent un rôle important dans la tenue des verres à l'égard des gaz et des liquides. A côté de ces deux phénomènes, on en remarque encore certains autres provoqués par l'action des liquides ou des agents chimiques, par exemple l'hydratation et l'hydrolyse, s'il s'agit de l'eau.

En ce qui concerne la diffusion des gaz à travers le verre, G.-A. Williams et J.-B. Fergusson (1) ont constaté que le verre des appareils de laboratoire d'Iéna et le verre Pyrex ne laissent pas passer l'hydrogène jusqu'à la température de 640° et que le verre Pyrex laisse passer l'hélium au-dessus de cette température.

Les vapeurs d'iode et les vapeurs de brome sous les mêmes conditions ne passent pas à travers le verre.

Enfin, aucune diffusion des gaz de l'atmosphère n'a lieu à la température ordinaire. Cette diffusion commence avec le ramollissement du verre.

Dans l'absorption on comprend une série de phénomènes chez lesquels les couches du verre situées plus bas subissent à cause de l'absorption des gaz et de l'humidité une profonde transformation.

Les transformations chimiques peuvent se faire dans ces couches gonflées et conduire aux nouveaux composés, qui font à leur tour une nouvelle couche. Cette formation de couche est influencée par l'humidité de

(1) Journ. Amer. Chem. Soc. 1922, t. 44, p. 2.160.

l'air, par les gaz et par un traitement mécanique ultérieur de la surface.

Ainsi, P. Woog (1) pouvait démontrer, en travaillant avec les courants de haute tension, la présence d'une couche à la surface formée sous l'action de l'air.

De même, J.-W. French (2) a pu en constater sur les surfaces polies.

B. — *Tenue des verres à l'humidité*

La formation d'une pellicule d'eau par suite de l'absorption de l'eau contenue dans l'air ou dans les liquides qui agissent sur le verre représente le premier stade dans la décomposition du verre par l'humidité de l'air (3).

Par la diffusion de l'eau dans les couches de verre plus profondes par l'hydrolyse des silicates et l'hydratation des parties hydrolysées, la décomposition du verre est poussée plus loin; elle est pour ainsi dire abritée par la dissolution des parties solubles et par l'attaque des solutions concentrées d'alcalis, formées sur les couches supérieures du verre par l'acide silicique.

Tous les silicates, tant naturels qu'artificiels, peuvent subir l'hydratation. Celle-ci dépend de la répartition du silicate et de la pression sous laquelle l'hydratation a lieu.

Cette hydratation n'est pas un phénomène physique ordinaire; elle est caractéristique de la formation de ces hydrogels; la chaleur qui se produit dans cette pénétration mesure ce phénomène.

(1) Compt. rend. de l'Ac. des Sc. 1923, t. 175, p. 1.797.

(2) Nature 1922, 110, 97.

(3) Zschake F. H. : Glas, p. 85. Dresden, 1930.

La décomposition du verre par l'air est la conséquence de l'absorption de l'eau sur la surface du verre et de la diffusion ou de la dissolution de cette eau absorbée dans le verre même (1). Par ce fait il y a formation d'une pellicule, dont la qualité dépend de la composition du verre. Cette pellicule absorbe des quantités considérables d'eau, qui, après avoir dissout les sels solubles du verre, agit sur celui-ci comme une solution alcaline forte formée au cours de la dissolution des parties solubles du verre.

P. Tietze (2) admet dans l'action de l'eau sur le verre deux processus. Tout d'abord une hydratation et une hydrolyse des silicates et borates solubles et un passage de ce même produit dans la solution; puis, en second lieu, la transformation de la silice soluble.

Cette double décomposition est exprimée par une courbe de la solubilité des alcalis, laquelle présente une forme ondulée. La difficulté d'attaque de la silice après le premier processus empêche d'abord une action ultérieure. Ce n'est qu'après la solubilisation de cette silice qu'une nouvelle quantité d'alcali peut être dissoute.

Dans les verres d'une qualité inférieure, ces deux phases se suivent jusqu'à dissolution complète du verre, tandis que, dans les verres de bonne qualité, la marche de ce processus se termine bientôt.

Deux auteurs anglais, J. D. Cauwood et W. E. S. Turner (3), ont étudié une attaque continue de l'eau, des alcalis et des acides sur le verre, pendant que celui-ci était traité vingt-cinq fois avec un même liquide; dans ces conditions les verres, dont la composition est

(1) Journ. Amer. Cer. Soc. 1920, t. 3, p. 309.

(2) Sprechsaal 1927, t. 60, p. 813; 1928, t. 61, p. 809.

(3) Journ. Soc. Glass techn. 1918, t. 2, p. 135.

faite de silicate de soude et de chaux, deviennent, avec le nombre de traitements par l'eau, toujours plus résistants, tandis que les verres alumino-borosilicatés ne montrent aucune diminution dans leur solubilité. Dans le traitement avec les solutions alcalines, on ne voit pas une diminution de l'attaque.

Enfin on constate qu'une loi, entièrement valable sur l'abandon d'alcalis en rapport avec la durée de traitement, ne paraît pas avoir été trouvée.

C. — *Influence des produits
de la décomposition du verre sur les milieux*

Ce chapitre a dû être limité à un exposé bibliographique des travaux importants sur cette question.

En premier lieu, mentionnons le travail sur les influences des produits de la décomposition du verre et les procédés chimiques et biologiques de Hütig (1).

Javillier (2) nous donne un travail bien documenté sur les troubles qui peuvent se produire par l'élimination d'oxyde de zinc du verre dans les recherches biologiques et organiques.

Guerbet (3) traite la question de l'élimination d'oxyde de plomb des verres plombés et, en relation avec ce fait, il a étudié les intoxications et les influences sur la santé.

Le plus remarquable travail sur ce sujet est celui de W.-E.-S. Turner (4), où l'auteur s'occupe exclusivement de la résistance de la verrerie pharmaceutique.

(1) Zeitschr. f. phys. chemie 1914, t. 87, p. 129.

(2) Compt. rend. Acad. Sc. 1914, t. 158, p. 148.

(3) Journ. Pharm. et Chim. (7) 1918, t. 18, p. 291.

(4) Pharm. Journ. 1924, t. 15, p. 3.

Les travaux spéciaux sur le comportement de la verrerie et des appareils de laboratoire sont beaucoup plus nombreux.

D'après Bunge (1) l'eau de baryte attaque le verre qui renferme des sulfates alcalins; il y a ionisation avec précipitation de sulfate de baryte.

La question de l'influence des divers agents chimiques sur les verres et les appareils de laboratoire a été très bien traitée par P. Nicolardot (2) en ce qui concerne les productions française, allemande, autrichienne et américaine.

A. Mauri (3) a fait des recherches concernant l'attaque de la verrerie et des appareils de laboratoire par les divers réactifs chimiques en posant les exigences minima auxquelles doit répondre un bon verre quand on le traite par la chaleur de l'autoclave.

Influence de la composition du verre sur la résistance chimique. — Les recherches de W. E. S. Turner et celles de ses collaborateurs sur la question de la résistance du verre avec les solutions acides et alcalines, ainsi qu'envers l'eau (4), ont donné les résultats suivants :

La résistance du verre, dans les verres ordinaires, dont la composition comporte du silicate de soude, s'abaisse rapidement avec l'augmentation d'alcalis; l'attaque de la soude seule montre relativement une faible élévation.

(1) Zeitschr. f. anal. Chemie 1913, t. 52, p. 15.

(2) Chimie et Ind. 1923, t. 9, p. 86.

(3) Giorn. Chim. Ind. Applic. 1923, t. 5, p. 495.

(4) Journ. Soc. Glass techn. 1918, t. 2, p. 219 et 235 ; 1922, t. 6, p. 101; 1924, t. 8, p. 187; 1926, t. 10, p. 102 et 301; 1928, t. 12, p. 52.

Dans les verres dont la composition est faite de silicates de soude et de chaux, la résistance chimique croît tout d'abord avec l'augmentation de la chaux, mais jusqu'à une certaine relation moléculaire; à partir de ce maximum, elle s'abaisse lentement. La résistance envers la soude caustique est à peine augmentée.

Les verres composés de silicate de soude et de baryum ont une solidité beaucoup plus faible que ceux composés de chaux.

Si l'on remplace la soude par l'oxyde de plomb, la résistance augmente fortement, mais l'attaque par une solution de carbonate de soude ne présente pas de changement. Dans les verres très riches en plomb, la résistance aux acides et aux alcalis diminue, mais la résistance à l'eau augmente en même temps.

Les verres dans la composition desquels entrent de la potasse et de la chaux sont moins résistants à l'eau que les verres où la potasse est remplacée par le carbonate de sodium. Cette propriété est parallèle avec la solubilité du carbonate de sodium et des sels de potassium.

Une addition de la magnésie (MgO) augmente la résistance à l'eau et à l'acide chlorhydrique, mais la résistance aux alcalis diminue.

De même l'oxyde de zinc augmente la résistance à l'eau et aux acides, mais la résistance à la soude caustique reste invariable.

L'alumine donne, elle aussi, une grande résistance à l'eau et aux acides et l'attaque par la soude caustique ne change pas.

La zircone (ZrO_2) augmente la résistance du verre aux divers réactifs; même l'attaque par la soude montre une forte diminution.

L'addition d'anhydride borique B_2O_3 en remplacement de la silice jusqu'à une certaine proportion aug-

mente, tout d'abord, la résistance à l'eau; cette proportion atteinte, la résistance s'abaisse rapidement. La résistance à l'acide chlorhydrique et à la soude caustique reste tout d'abord constante, puis augmente fortement avec la proportion de B^2O_3 .

Parmi les composants des verres la résistance à l'eau est augmentée dans l'ordre décroissant par les corps ci-après : ZrO_2 , Al_2O_3 , TiO_2 , ZnO , MgO , PbO , CaO et BaO ; à l'acide chlorhydrique par ZrO_2 , Al_2O_3 , ZnO , CaO , TiO_2 , PbO , MgO et BaO . Vis-à-vis de la solution de carbonate de soude, les oxydes se comportent d'après leur basicité, mais pour la soude caustique, on ne peut établir une loi générale. Les verres contenant Fe_2O_3 sont plus résistants à l'eau que ceux avec CaO , BaO ou PbO ; seulement à partir d'une certaine teneur, les verres contenant MgO , ZnO , Al_2O_3 , ZrO_2 deviennent plus résistants que ceux avec Fe_2O_3 , mais les verres avec TiO_2 sont toujours plus résistants que ceux avec Fe_2O_3 .

Vis-à-vis de l'acide chlorhydrique, les verres contenant Fe_2O_3 sont plus résistants que les autres verres, seulement à partir d'une certaine teneur en Fe_2O_3 ; vis-à-vis du carbonate de soude et de la soude, au contraire, ils ne sont plus résistants que jusqu'à une certaine teneur en Fe_2O_3 , tandis que les verres avec ZrO_2 sont toujours plus résistants que ceux avec Fe_2O_3 .

Une influence de l'alumine sur la résistance chimique du verre est incontestable. Par introduction de Al_2O_3 dans un système de Na_2O , CaO , SiO_2 ou PbO , K_2O , SiO_2 , les meilleurs verres deviennent encore plus résistants.

Pour les cristaux, la règle est la suivante : lorsque ce verre est plus résistant à l'eau, il est plus facilement attaqué par l'acide. C'est pourquoi il est nécessaire de connaître à côté du taux d'hydrolyse également le

taux d'acidolyse pour tous les verres et surtout pour les verres plombeux.

Influence de la température et durée du traitement sur la résistance du verre. — La question de la résistance du verre, en relation avec la température et la durée du traitement au point de vue de l'attaque par l'eau et les solutions acides et alcalines, a été étudiée par W.E.S. Turner et ses collaborateurs (1). D'après lui, l'influence de l'eau à une température de 90° à 100° est doublée si la température s'élève de 5w; l'augmentation de la décomposition du verre par l'attaque de l'acide chlorhydrique est au contraire plus faible, mais l'attaque par la solution de carbonate de soude d'une température comprise entre 60° et 100° double pour tous les 10 degrés. L'attaque de la soude caustique est encore plus forte. Pour une élévation de température de 90° à 100° la décomposition augmente de 150 pour cent.

La décomposition n'augmente pas sous n'importe quelle agitation.

L'attaque du verre par l'eau et les solutions est une réaction de la diffusion, qui se fait dans la phase du verre où aussi les molécules de Na OH diffusent dans la phase du verre.

La marche de la décomposition du verre à une température élevée (à l'autoclave) est très différente de la température normale. D'après F. Friedrichs, il y a une minéralisation du verre quand on le soumet à une température élevée de l'autoclave (2). Le même auteur nous donne les plus larges explications sur l'influence de la concentration des solutions sur le temps de contact en relation avec la résistance du verre. La concentration

(1) Journ. Soc. Glass technol. 1918, t. 2, p. 260.

(2) Sprechsaal 1928, t. 61, pp. 201, 713, 961.

des réactifs et la durée de contacts sont proportionnelles aux effets de l'attaque.

Tout de même, l'attaque de l'acide chlorhydrique ne dépend pas de la concentration, tandis que l'attaque de la potasse caustique augmente jusqu'à une certaine concentration, à partir de laquelle elle devient indépendante de la valeur du pH.

TROISIEME PARTIE

MÉTHODES D'ESSAIS PRATIQUES DE LA VERRERIE

Les verres ordinaires sont un peu altérables aux agents atmosphériques et plus encore à l'action des liquides, surtout des solutions alcalines ou acides. L'élévation de la température augmente cette altérabilité; c'est là une question très importante au point de vue de l'emploi des verres et elle a fait l'objet d'études nombreuses. La conservation de la transparence des verres à vitre, de la pureté des glaces, la résistance des bouteilles à l'action des liqueurs fermentées et surtout la résistance de la verrerie de laboratoire à l'action des réactifs chimiques méritent particulièrement de retenir l'attention.

Il ne suffit pas de reconnaître qualitativement l'altération des verres, il s'impose de pratiquer des mesures comparatives et précises pour comparer les qualités des différents verres et opérer un choix judicieux de ceux qui conviennent le mieux à un usage déterminé. Les procédés proposés pour apprécier l'altérabilité des verres sont très nombreux; leur multiplicité provient de ce qu'aucun d'eux n'est complètement satisfaisant. La difficulté tient à ce que la quantité pondérale des éléments attaqués, quoique suffisante pour présenter de grands inconvénients au point de vue des applications pratiques, est toujours très faible et, par suite, délicate à doser exactement. La variété des méthodes d'essais employées tient en outre au grand nombre des facteurs dont dépend

cette altération et à la possibilité de faire varier chacun d'eux dans les expériences.

Selon nous, les facteurs principaux suivants sont à prendre en considération :

1° *Surface totale d'attaque.* — Par la pulvérisation on augmente considérablement les surfaces libres attaquées et, par suite, la proportion du verre dissous.

2° *Température.* — L'élévation de la température accélère la rapidité d'attaque des verres, comme elle le fait pour toutes les réactions chimiques.

3° *Nature des dissolutions.* — La nature des corps dissous et leurs proportions exercent une influence capitale sur la rapidité de l'attaque. On emploie généralement de l'eau distillée pure, puis des solutions alcalines, acides ou salines.

4° *Procédés de mesure.* — On a employé des procédés très variés, présentant des différences de sensibilité et aussi des facilités d'emploi très inégales. La détermination de la perte de poids subie par le verre mis en expérience est le procédé le plus direct, mais ce procédé est aussi très peu sensible et ne convient que pour les études de comparaison entre les diverses sortes de verres en vue de leurs classifications. Les méthodes alcalimétriques appliquées au dosage de la soude ou de la potasse dissoute présentent une sensibilité plus grande. Enfin, les méthodes colorimétriques et surtout la méthode colorimétrique pour l'essai au moyen des indicateurs associés (type B.R.P. de Bruère) donnent actuellement toute satisfaction pour les essais pratiques de la verrerie aussi bien pour le matériel état de neuf que pour le matériel en service (contrôle des opérations de nettoyage).

La qualité des verres s'apprécie, au point de vue de leur résistance aux divers milieux solides et surtout liquides, qu'ils sont appelés à contenir, en se basant sur les

quantités de matières (généralement de nature alcaline) qu'ils peuvent céder soit à l'eau, soit à diverses solutions *acides* ou *salines*, dans des conditions déterminées de température et de temps.

Avant l'exposé des différentes méthodes d'essais, il nous a paru nécessaire d'examiner d'une façon générale l'action sur le verre des agents précités.

Action de l'eau sur le verre. — Scheele a démontré déjà par expérience, que l'eau, à la suite d'une ébullition prolongée, dissolvait un peu le verre; Lavoisier arriva à des conclusions identiques. Cette action dissolvante de l'eau bouillante est rendue beaucoup plus énergique si l'on opère sur du verre réduit en poudre. L'eau froide a très peu d'action sur les surfaces vitreuses, mais il n'en est pas de même si l'on fait agir l'eau sur la poudre de verre. Dans ce cas, on peut en quelques minutes décomposer deux à trois pour cent du poids du verre sur lequel on opère. Cette décomposition rapide est due à l'action simultanée de l'eau et de l'acide carbonique de l'air. L'eau bouillante agissant sur le verre pulvérisé donne de la silice gélatineuse; si l'on traite alors par un acide, il se produit un dégagement d'acide carbonique. L'eau, en agissant sur le verre, dissout un silicate alcalin très basique dont la silice est rapidement mise en liberté par l'acide carbonique de l'air. Ce n'est donc plus de l'eau distillée qui se trouve en contact avec le verre, mais une solution de carbonate de sodium, dont l'action sur le verre est plus forte. L'eau sous pression à haute température a une action très énergique sur le verre. En règle générale, l'intensité de l'action de l'eau est fonction de la proportion d'alcalis contenus dans le verre.

Action des acides. — De nombreuses expériences ont conduit à ce résultat surprenant à première vue

(comme nous le verrons dans l'étude des méthodes) qu'à la température de 100° c. les solutions acides attaquent beaucoup moins le verre que l'eau pure et leur action est d'autant plus faible que leur concentration est plus grande. L'intensité de cette attaque varie pour différents verres du tiers au quinzième de celle de l'eau pure. En tubes scellés à 250° l'action est également plus faible que celle de l'eau pure à égale température. Il n'en est pas ainsi pour des verres exceptionnellement basiques et certains flints à base de plomb, qui ne sont utilisés d'ailleurs que dans les instruments d'optique et ne sont pas destinés, par suite, à être mis au contact des acides. Un cristal avec une quantité élevée d'oxyde de plomb, qui est à peine altérable par l'eau pure, est au contraire fortement attaqué par l'acide chlorhydrique.

Action des alcalis. — Les solutions alcalines très diluées (milli-normales) n'attaquent pas les verres plus rapidement que l'eau pure. Les solutions alcalines à un pour cent, chauffées à 100°, attaquent assez vite le verre pour ternir sa surface en raison de la formation d'un dépôt de silicate de chaux. Des solutions plus concentrées attaquent le silicate de chaux lui-même. Des solutions à dix pour cent de soude dissolvent intégralement les verres sodico-calcaires. Les concentrations plus fortes n'augmentent pas l'attaque, soit à la température ordinaire, soit à 100°. Les solutions ammoniacales concentrées attaquent beaucoup moins le verre que les solutions étendues. Il y a donc intérêt au point de vue de la conservation des solutions alcalines, de les prendre aussi concentrées que possible, de façon à diminuer l'étendue des surfaces de verre pour une quantité donnée d'alcali. Les verres borosilicates sont en général très résistants à l'action de l'eau pure, mais à l'action des alcalis ils

montrent une diminution considérable de la résistance (1). D'autre part, les verres très riches en alcalis et, par suite, très altérables à l'eau pure, sont moins attaquables par les solutions alcalines.

Action des solutions salines. — Les sels d'acides forts n'exercent pas d'action spéciale sur le verre. L'action sur les verres ordinaires des solutions de carbonates alcalins se rapproche beaucoup de celle des solutions alcalines. Les verres borosilicatés sont moins attaqués que par la soude mais plus que par l'eau. Les cristaux, au contraire, sont plus attaqués que par la soude.

Verre pulvérisé. — Plusieurs méthodes d'essais utilisent le verre réduit en poudre plus ou moins grossière. Cet état de la prise d'essai a pour but d'augmenter beaucoup les surfaces d'attaque du verre et d'accentuer les réactions. On reproche à ces méthodes de ne pas faire suffisamment ressortir les surfaces d'attaque en raison des difficultés rencontrées pour la pulvérisation (qui offre en outre l'inconvénient de détruire l'objet) et de donner des résultats qui sont fournis par des cassures fraîches et non par la surface d'utilisation des objets.

Les tableaux suivants mettent en relief les diverses méthodes, qui nous ont paru mériter de retenir l'attention. Il n'est pas sans intérêt de faire remarquer que la qualité d'utilisation d'un verre est toute relative, comparativement aux résultats comparatifs que peuvent fournir les essais par ces diverses méthodes. Nous estimons qu'au point de vue pratique ce sont les caractères qui répondent aux exigences de la pratique courante, qui doivent retenir en premier lieu l'attention.

(1) Walker et Smither : *Technolog. Pap.* n° 107, 1918, p. 21.

Tableau A

		Auteurs de la méthode	
II. Essais sur la broyage du verre - Résultats fournis	MATERIEL MIS EN CONTACT AVEC L'EAU DISTILLÉE	I	Matériel essayé en nature - Les résultats sont fournis
			1 ^{er}
			par la perte de poids subie par l'objet
			Weber 5 h. à l'ébullition.
			Nicolardot 5 essais de 3 h. à l'ébullition.
			Une semaine à 20 degrés.
			a) 3 jours (dont 48 h. à 15 ou 20 degrés et 24 h. à l'ébullition).
			Smither et Walker b) 1 jour (dont 18 h. à la t. ordin. et 6 h. à l'ébullition).
			Lenz 24 h. à l'ébullition.
			2 ^o
			par la tension superficielle
			Dubrisay Une heure au B-M. bouillant.
			Melius Une semaine à la t. ord. puis 3 h. au B-M. à 80
			3 ^o
			par titrage alcalimétrique du liquide de contact
			Lesort 6 h. à l'ébullition.
			Lesort 30 minutes à l'autoclave.
			M 3 h. à l'ébullition.
			S.-C. du Codex français Une heure à l'autoclave à 120°
			4 ^o
			Simple : Mylius 24 h. à la t. ordinaire.
			et Isoglio 3 jours à la t. ord. et 2 h. à autoclave à 110°.
			Fabicki et Poplawski 20 minutes à l'autoclave à 120°
			5 ^o
			par la perte de poids subie par la poudre
			Turner 1 heure à l'ébullition.
			6 ^o
			par titrage alcalimétrique
			Turner — —
			Peddle — —
			7 ^o
			par l'extrait sec
			Keppeler ... 5 heures à l'ébullition.

Tableau B

MATERIEL EN CONTACT AVEC SOLUTION AQUEUSE		Auteurs de la méthode	
I. — Matériel utilisé comme contenant — La Solution aqueuse renferme			
1 ^o un électrolyte	a) par la perte de poids subie par l'objet soumis à un	Réactif Acide	Weber..... 3 h. à l'ébullition. Nicolardot..... — — Smither et Walcker 1 h. —
résultats fournis		Réactif Alcalin	Weber..... 3 h. à l'ébullition. Nicolardot..... — — Smither et Walcker 20 à 30° à l'ébullition.
		Réactif Salin	Weber..... 3 h. à l'ébullition. Nicolardot..... — — Smither et Walcker. 20 à 30° à l'ébullition.
2 ^o un produit organique ou minéral	b) par titrage alcalimétrique — par l'appréciation d'un louche ou précipité	chlorydrate de Narcotine	Cambronerio. 1 h. à l'autoclave à 120° Anneler-Krosber... 1 h. au B. M. à 100° Codex Allemand... — —
		Morphine Strychnine Sublimés	Codex Italien.. 30' à l'autoclave à 112°.
3 ^o un indicateur	par virage d'un indicateur	Phénol phtaléine	Schneider et Suss. 30' à la vapeur fluente. Codex italien.. 30' à l'autoclave à 112°. — des États-Unis. 6 h. à l'eau bouillante
		Rouge de Méthyle	Codex anglais. 30' (autoclave 15 L. par ponce carré) — Suisse. 30' au B. M. à 100°.
4 ^o Plusieurs indicateurs	Associés B. R. P.	bleu bromo thymol Rouge Méthyle Phenolphthaleine	Bruire { à froid { au B.-M. à 100° { 20' à l'autoclave à 120°
	utilisés séparés	Rouge Méthyle Bleu Br. thymol Hématoxyline Phénol pht.	Eareal { à froid (essai au rouge de méthyle) { à l'autoclave à 134° { (autres indicateurs)
II. — Verre broyé.	1 ^o un électrolyte — N a Cl	armé: japonaise	— 5 minutes au B.-M. bouillant.
	2 ^o un indicateur	Rouge de Méthyle	Codex allemand... 30' à l'eau bouillante. — anglais..... — — — belge..... 1 h. à l'eau bouillante.

MÉTHODE D'ESSAIS DE WEBER (1)

Principe : Appréciation de la perte de poids subie par un objet en verre soumis à un traitement chimique.

Réactif : Eau distillé ; acide sulfurique 25 % en poids acide chlorhydrique 12 % en poids; ammoniacque 10 % en poids; phosphate dissodique 2 %; carbonate de sodium 2 %; solution normale de potasse (KOH) ; solution saturée de baryte.

Mode opératoire. — La méthode de Weber consiste à soumettre plusieurs ballons (préalablement lavés à plusieurs reprises à l'eau distillée bouillante) de 100 cc. de capacité et en verre de composition connue : 1° à l'action de l'eau distillée bouillante pendant cinq heures, puis, 2° à l'action des acides sulfurique et chlorhydrique, de l'ammoniacque et des solutions faibles de phosphate et de carbonate de sodium pendant trois heures à la température de l'ébullition; celle-ci est produite sur une flamme, avec l'interposition d'une toile métallique; en raison du chauffage plus intense des parois de verre, l'attaque est notablement plus grande dans ces conditions.

Des ballons semblables de 100 cc. sont soumis à l'action de solutions saturées de baryte, d'autres, de 200 cc., à l'action de la potasse normale, pendant deux mois.

D'après les résultats obtenus, il est à remarquer qu'en général les acides attaquent moins le verre que l'eau pure et que ce sont les solutions alcalines qui l'attaquent le plus. On ne doit jamais, par suite, concentrer les solutions alcalines dans un récipient en verre, à moins qu'on ne dispose d'un verre très résistant; dans

(1) Post et Nenmann : *Traité compl. d'anal. chim.* 1908, t. 2, fasc. I^{er}, p. 196.

le cas contraire, on doit les acidifier au préalable ou, si cela n'est pas possible, opérer l'évaporation dans un récipient en platine.

Les plus fortement attaqués sont les verres renfermant une forte proportion d'alcali. Lorsque celle-ci diminue, ces verres possèdent une très bonne résistance. Le verre reconnu le plus résistant par cette méthode d'essai est un cristal de Bohême à base de potassium et de chaux, complètement exempt de sodium, mais en raison de son peu de fusibilité ce verre doit se prêter à peine à la fabrication de récipients et d'ustensiles pour les usages chimiques. Les verres borosilicatés de Pyrex et d'Iéna possèdent une très grande résistance tout en se prêtant bien à ces usages.

MÉTHODE D'ESSAIS DE LA VERRERIE DE LABORATOIRE DE NICOLARDOT (1)

Principe : Appréciation de la perte de poids subie par un objet de verre après un traitement chimique.

Réactifs : Eau distillée, acide chlorhydrique N/20; ammoniacque liquide à 50 % (en volume); chlorure d'ammonium N/10; carbonate de sodium N/10.

Mode opératoire. — Le matériel à examiner est nettoyé de la façon suivante : un premier lavage se fait avec de l'eau et du papier à filtrer ordinaire coupé en morceaux, en agitant lentement les récipients qui vont être soumis aux essais. On les lave ensuite avec de l'eau acidulée à l'acide chlorhydrique, puis avec de l'eau distillée seule et finalement avec de l'alcool absolu. On essuie ensuite avec un linge sec et un papier dit de soie. La condition principale est que le matériel soit complè-

(1) Chimie et industrie 1923, vol. 9.

lement diaphane et insensible à l'action de l'humidité de l'air. Après pesée du matériel on le soumet aux essais suivants :

Première série : 1° Faire bouillir dans de l'eau distillée au réfrigérant ascendant pendant trois heures; laisser refroidir et répéter la même opération trois fois :

2° Laisser au contact avec de l'eau distillée froide pendant une semaine à la température ordinaire :

3° Faire bouillir pendant trois heures au réfrigérant ascendant avec les réactifs voulus.

Deuxième série : chauffer le matériel à l'autoclave pendant trois heures à 120°, 140° et 160° en présence des réactifs.

Troisième série : après les traitements précédents à l'autoclave on répète tous les essais de la première série.

Ces essais terminés, on nettoie le matériel ayant subi les épreuves avec de l'alcool, on l'essuie comme précédemment, puis on le pèse dans les mêmes conditions et on note la perte de poids.

Nicolardot divise les verres de laboratoire en trois groupes selon leur résistance aux essais précédents :

1° Les verres très résistants, dont la perte totale (en prenant comme type un matras de 500 cc.) ne dépasse pas 140 milligrammes; 2° les verres moyennement résistants, dont la perte totale est supérieure à 140, mais ne dépasse pas 280 milligrammes; 3° les verres peu résistants, avec une perte totale de plus de 280 milligrammes.

Cette méthode est très utile pour faire le classement des verres, mais dans la pratique journalière la durée des essais est souvent prohibitive, le matériel devant rester en effet au contact de l'eau distillée pendant une semaine. D'autre part, elle ne répond pas aux conditions

d'un essai pratique, rapide et facilement applicable dans tous les laboratoires.

MÉTHODE D'ESSAI DE LA VERRERIE DE SMITHER ET WALKER (1)

Principe : Appréciation de la perte de poids subie par l'objet soumis à l'épreuve.

Réactifs : Eau distillée; solutions N/2 de Carbonate de sodium, Carbonate de potassium, Hydroxide de sodium, Hydroxide de potassium Phosphate disodique.

Ammoniaque de densité 0,9 75 cm³

Eau distillée 150 cm³

Sulfure d'ammonium 2 N 100 cm³

Chlorure d'ammonium 2 N 50 cm³

Solution de chlorure de sodium à 4 % et de nitrate de sodium à 4 % 25 cm³

Acide sulfurique de densité 1,5 50 cm³

Mode opératoire. — Les objets destinés à l'épreuve sont lavés tout d'abord à l'eau ordinaire, puis à l'acide chlorhydrique concentré et à l'eau distillée, remplis ensuite d'eau distillée et laissée à la température ordinaire pendant 24 heures. Après ce temps, l'eau étant vidée, les objets sont maintenus à la température de l'eau bouillante pendant deux heures, refroidis à la température ambiante à l'abri de la poussière (non à l'exsiccateur) et pesés. Toutes les pesées sont faites comparative-ment à l'échantillon témoin préalablement nettoyé de la même manière et chauffé dans les mêmes conditions que les objets à éprouver. Ce témoin est chauffé et refroidi en même temps et sur la même table que la pièce à éprouver, mais en ne lui faisant subir aucun autre

(1) Technologic Papers of the Bureau of Standards, n° 107, 1918, p. 16.

traitement après le premier nettoyage. Pour chaque épreuve doit être employée la pièce, qui n'avait reçu aucun traitement sauf le nettoyage décrit plus haut.

1° *Epreuve à l'eau distillée.* — Il y a deux sortes d'épreuves à l'eau : la première pour les verres à filtration et la seconde pour les flacons.

On met dans les verres à filtration à essayer 300 cm³ d'eau distillée, on les couvre d'une plaque en platine et on les chauffe sur un plateau chauffé à la vapeur sous pression (100 à 120 livres à un pouce carré, ce qui correspond à peu près à 7 ou 8 atmosphères). On ajoute de l'eau distillée chaude de temps en temps pour conserver le volume de 300 cm³. Les pièces qu'on éprouve sont enlevées du plateau chaud chaque soir et laissées à la température ambiante pendant la nuit. L'épreuve est d'une durée de trois jours, dont 24 heures sur le plateau et 48 heures à la température du laboratoire. Les verres à filtration sont lavés ensuite à l'eau ordinaire, à l'acide chlorhydrique et à l'eau distillée, séchés et pesés.

Avec des flacons, la même épreuve est pratiquée pendant 17 heures à la température du laboratoire et pendant 5 heures sur le plateau chauffé avec 250 cm³ d'eau distillée, dont le volume est conservé pendant toute la durée de l'épreuve en y ajoutant de temps en temps de l'eau distillée chaude. On lave les flacons, on les sèche et on les pèse ensuite comme précédemment.

2° *Les épreuves aux solutions N/2 de carbonate de sodium, carbonate de potassium, hydroxyde de sodium, hydroxyde de potassium et phosphate disodique* sont faites en mettant pour chaque réactif et à part 100 cm³ de l'une des solutions N/2 dans les flacons à essayer et en les faisant bouillir doucement pendant vingt minutes. Les flacons sont vidés ensuite, lavés à l'eau ordinaire, à

l'acide chlorhydrique et à l'eau distillée, séchés et pesés comme ci-dessus.

On fait un deuxième traitement avec les mêmes solutions pour les verres à filtration en les faisant bouillir pendant vingt minutes, puis évaporer à sec sur un plateau chauffé à la vapeur sous pression. Les verres à filtration sont lavés, séchés et pesés comme dans le premier traitement.

3° *Epreuve à l'ammoniaque.* On met dans le récipient à essayer 75 cm³ d'ammoniaque de densité 0,9, on le couvre avec une plaque en platine et on le laisse à la température du laboratoire pendant vingt-quatre heures; on ajoute le lendemain 150 cm³ d'eau distillée et on le chauffe jusqu'à une ébullition douce, qu'on maintient pendant trente minutes. Le récipient est vidé ensuite, lavé, séché et pesé comme dans des déterminations précédentes.

4° *Epreuve avec les solutions 2N de sulfure et de chlorure d'ammonium.* On met dans le récipient à essayer 100 cm³ d'une solution 2N de sulfure d'ammonium et 50 cm³ d'une solution 2N de chlorure d'ammonium; on le couvre avec une plaque en platine et on le laisse pendant 24 heures à la température ambiante; on porte le récipient le lendemain à une ébullition douce pendant trente minutes, on le vide après refroidissement, puis on le lave à l'eau ordinaire, ensuite avec un mélange à parties égales d'acide chlorhydrique et d'eau bromée et enfin à l'eau distillée, on le sèche et pèse comme au préalable.

5° *Traitement par les acides.* On met dans le récipient à essayer 25 cm³ d'une solution contenant quatre grammes pour cent de chlorure de sodium et quatre grammes pour cent de nitrate de sodium, puis 50 cm³ d'acide sulfurique de densité 1,5; on le porte, après

l'avoir couvert d'une plaque en platine, sur une plaque chauffée au gaz jusqu'à ébullition; à ce moment, on enlève le couvercle en platine et on continue à chauffer pendant une heure après l'apparition de vapeurs sulfureuses. On vide après refroidissement le récipient, on le lave à l'eau ordinaire, à l'acide chlorhydrique et de nouveau à l'eau distillée, puis on le sèche et on le pèse comme au préalable.

La méthode d'essai de la verrerie de Walker et Smither a été appliquée dans une étude spéciale pour démontrer l'effet des opérations normales de laboratoire sur les diverses sortes de verrerie chimique.

Ce procédé est long et peu pratique pour être appliqué aux usages courants. Nous le donnons pour mettre en relief les qualités chimiques de verres à l'épreuve desquels il a été appliqué. Ce sont les verres : Kavalier, Machbeth Evans Glass Co, Pyrex, Jena, Nonsol, Fry, Libbey.

D'après les conclusions des auteurs, la verrerie Kavalier est peu résistante à l'action des carbonates alcalins bouillants et ensuite viennent les verres Pyrex, Machbeth Evans Glass Co, Jena, Nonsol, Fry et Libbey avec des pertes à peu près égales. La verrerie Kavalier et Machbeth Evans Glass Co est plus résistante à l'action des alcalis bouillants. Les résistances des autres verres à cette épreuve sont à peu près de même ordre. L'action de l'hydroxyde de sodium est plus forte que celle de l'hydroxyde de potassium. Tous les verres ont donné satisfaction aux essais par évaporation avec les carbonats alcalins, exception faite pour la verrerie Kavalier, tandis qu'aux essais par évaporation des alcalis caustiques aucune verrerie n'a été résistante. Les pertes de toutes les verreries, mises à l'épreuve par évaporation des alcalis caustiques, ont été si grandes, qu'elles indi-

quent, qu'on ne peut pas évaporer avec sûreté les alcalis caustiques dans aucun verre.

L'action du phosphate disodique est très faible sur les verres, mais par évaporation elle est plus forte sur le verre Kavalier.

L'action de l'ammoniaque et celle du mélange de sulfure et de chlorure d'ammoniaque est faible et insignifiante sur les verres chimiques.

PROCÉDÉ PHYSICO-CHIMIQUE DE DUBRISAY (1)

Le procédé de Dubrisay, destiné surtout à l'essai de la verrerie de laboratoire, est basé sur l'étude de la tension superficielle, qui se manifeste à la surface de séparation de l'eau et d'un liquide organique (benzène) tenant en solution un acide gras (ac. oléique). Si le liquide aqueux est alcalin, cette tension baisse selon le degré d'alcalinité. Les variations de la tension superficielle sont suivies par la méthode du poids de la goutte (nombre de gouttes pour 1 cm³). On fait couler lentement, au sein du liquide aqueux à analyser, du benzène additionné de 10 % d'acide oléique, contenu dans une pipette à bout recourbé. Plus le nombre de gouttes correspondant à l'écoulement de 1 cm³ est grand, plus le liquide aqueux est alcalin.

On met dans des récipients environ 50 cm³ d'eau et on les chauffe au bain-marie pendant une heure pour réduire le volume à 10 cm³; on transvase le liquide aqueux dans une éprouvette et on y fait couler lentement le benzène contenant 10 % d'acide oléique.

Le nombre de gouttes observé dans une eau pure

(1) Mémoire présenté à la Soc. chimique, 26 mars 1920.

est de 33; dans une solution à 1/2000 NaOH par litre de 39; dans une solution à 1/4000 NaOH par litre de 51.

Les alcalis attaquent aussi le verre, mais plus fortement. Ainsi, si on faisait agir les mêmes solutions alcalines (10 cm³ de NaOH normal et 40 cm. d'eau) en chauffant dans les mêmes conditions et en faisant évaporer presque à siccité, puis en ajoutant 10 cm³ d'ac. normal pour neutraliser la soude primitive, l'excès d'alcali cédé par le verre mesuré par le nombre de gouttes atteint 61 pour le verre de l'éna et 70 à 100 pour les autres sortes de verres.

Nous avons repris ces essais intéressants en nous servant d'eau bi-distillée, de soude normale, de potasse normale, de carbonate de soude (N) et de carbonate de potasse (N), d'où le tableau suivant.

Nombre de gouttes de benzène oléique :

Désignation	Eau	NaOH (N)	KOH (N)	Co ³ Na ³ (N)	CO ³ K ³ (N)
Pyrex	35	62	51	48	48
l'éna	37	65	52	47	46
Verre ordinaire	45	107	96	95	96

Les essais ont été effectués dans des verres à filtration et des fioles rondes, et à fond plat, toutes de même grandeur (200 cm³), de façon que le réactif couvre toujours la même surface.

Nous nous sommes aussi demandés s'il n'était pas possible d'appliquer cet essai intéressant au verre à ampoules. Or, ce n'est pas possible, étant donné qu'il faut réduire le volume primitif au 1/5 au cours de l'opération, ce qu'on ne peut pas faire avec des ampoules, qu'on doit chauffer closes pour les essayer dans les conditions d'utilisation.

D'autre part, cet essai ne nous renseigne que sur

l'alcalinité totale d'un verre soumis à l'essai, ce qui est insuffisant au point de vue des éléments solubles cédés aux liquides et aux solutions contenus dans les divers flacons et récipients en verre.

MÉTHODES D'ESSAIS DE LA VERRERIE
A L'IODEOSINE DE MYLIUS (1)

Principe : Appréciation colorimétrique de la qualité du verre par la quantité de réactif précipité.

Réactif : Solution de 0 g. 1 d'iodéosine dans 100 cm³ d'éther saturé d'eau.

L'iodéosine C²⁰H⁸I⁴O⁵ ou fluoresceïne tétraiodée est un colorant d'une couleur jaune orange soluble dans l'éther aqueux, tandis que ses sels alcalins d'un rouge vif sont insolubles dans l'éther, mais par contre solubles dans l'eau pure. Le produit généralement vendu dans le commerce sous le nom d'iodéosine est en réalité le sel de sodium de ce composé, de telle sorte, que pour préparer la solution éthérée, il faut neutraliser la soude combinée au moyen de l'acide sulfurique ou de l'acide chlorhydrique.

Mode opératoire. — I. — Le récipient de verre à essayer est rincé avec soin avec de l'eau, de l'alcool et de l'éther; on le remplit de la solution éthérée d'iodéosine et on laisse en repos vingt-quatre heures; on décante alors la solution et on lave le récipient avec de l'éther pur. L'intensité de la coloration rouge persistante donne une idée de la quantité d'alcali mis en liberté par l'eau contenue dans la solution éthérée. On peut faire un dosage colorimétrique plus précis en redissolvant dans l'eau pure le dépôt coloré à la surface du verre et le comparant à une solution type.

Le même réactif (la solution éthérée d'iodéosine),

(1) Le Chatelier : La silice et les silicates, Paris 1914, p. 283.

Mylius l'a employé dans son procédé, dit à la minute, de la façon suivante : la surface d'un verre fraîchement rompue est immergée dans le réactif pendant une minute à la température ordinaire. N'importe quel alcali libéré se combinerait avec l'iodéosine pour former son sel rouge; celui-ci, étant insoluble dans l'éther, est précipité sur la surface du verre, qu'on lave ensuite avec de l'éther pur pour enlever tout excès de matière colorante non transformée; le sel d'iodéosine est dissout dans l'eau distillée et la quantité est calculée d'une façon colorimétrique.

L'épreuve est répétée avec un morceau du même verre, mais qui a été exposé à l'air humide pendant sept jours, après avoir été brisé, afin de constater sa résistance à l'action du temps.

La première valeur quantitative obtenue dans cet essai a été appelée par Mylius « alcalinité naturelle » du verre, dont la constance est liée à la composition du verre et ne subit aucune influence des agents extérieurs, qui pourraient avoir lieu après sa fabrication.

Par contre, Mylius appelle « alcalinité de vieillesse » le phénomène colorimétrique analogue qui se produira à la surface de rupture dans le cas où celle-ci sera exposée à l'action de l'air saturé d'humidité à la température ordinaire pendant les sept jours qui précèdent l'expérience à l'iodéosine.

Smith et Hooper (1) recommandent d'accepter l'épreuve à l'iodéosine de Mylius, dit « à la minute », comme l'épreuve standard pour les verres optiques, où elle donne toute satisfaction.

(1) The physical and chem. anal. of the Glass and Rubber art, empl. by med. serv. V^e Congrès de la Med. et Pharm. Mil., Londres 1929.

II. — Mylius et Foerster (1) ont fait des mesures quantitatives des alcalis cédés à l'eau par des fioles de verre en employant les procédés alcalimétriques avec des solutions acides millinormales. Chaque centimètre cube de la solution correspond à 31 millièmes de milligramme de soude. Ils avaient pratiqué le titrage en se servant d'une solution alcoolique d'iodéosine à 0 gr. 2 pour cent en présence de l'éther.

Mode opératoire. — Les fioles remplies d'eau distillée sont laissées à la température ordinaire pendant huit jours. Au bout de ce temps, les objets sont placés avec l'eau qu'ils renferment au bain-marie de 80° pendant trois heures. Après refroidissement, le liquide est transvasé dans un récipient avec bouchon, additionné de deux gouttes d'iodéosine et le cinquième de son volume d'éther pur, puis titré par la solution N/1000 d'acide sulfurique en agitant après chaque addition. Les alcalis du verre se combinent avec l'acide et, par suite de cette combinaison, les sels d'iodéosine formés en présence de ces alcalis sont décomposés en laissant l'iodéosine libre, qui passe ensuite, sans coloration apparente, dans la couche supérieure formée d'éther.

Les résultats sont rapportés à la surface de verre traité en exprimant le total d'alcali cédé en oxyde de sodium en millièmes de milligramme et par cm. carré.

Pour des raisons d'ordre pratique, ce procédé a été simplifié en admettant que la méthode soit suffisamment exacte si l'on supprime le contact à froid d'une longue durée. En effet l'expérience a montré que les résultats de ces deux épreuves obtenus parallèlement et à part sont toujours comparables avec des verres de bonne qualité, tandis qu'avec des verres d'une qualité

(1) Glastechn. Berichte, I, 1923, p. 33.

inférieure, la quantité d'alcali cédée est toujours plus élevée à la suite d'un traitement par l'eau à la température du bain-marie de 80°.

Selon les résultats obtenus par les épreuves ci-dessus, Mylius divise les verres en cinq catégories :

Le verre d'une grande résistance d'une perte d'alcali	0 à 15
Le verre d'une très-bonne résistance	15 à 45
Le verre d'une bonne résistance	45 à 150
Le verre d'une résistance chimiquement satisfaisante (d'une perte d'alcali)	150 à 600
Le verre d'une résistance chimique défectueuse (d'une perte d'alcali)	plus de 600

MÉTHODE INDIQUÉE PAR W. LENZ (1)

Principe : La méthode consiste à déterminer :

- 1° la perte de poids en traitant l'objet de verre à l'eau bouillante pendant vingt-quatre heures;
- 2° la quantité d'alcali cédée par le verre au solvant (eau distillée) par un traitement au bain-marie bouillant pendant six heures.

La première partie de cet essai est gravimétrique et la seconde est volumétrique. L'alcali cédé est dosé par une solution d'acide sulfurique N/100 en présence d'iodésine (solution alcoolique à 0,2 pour cent) et de l'éther.

Les résultats de ces deux épreuves sont rapportés à la surface attaquée; ils doivent être comparables entre eux et avoir une unité de comparaison: le centimètre carré.

D'après les données de cet auteur, un bon verre traité par le procédé premier ne doit pas perdre plus de 6 milligrammes par centimètre carré; traité ensuite

(1) Apothek. Ztg 1913, t. 28, p. 923-925.

par le procédé 2° il ne doit pas céder plus de 1,5 milligrammes d'alcali exprimé en oxyde de sodium par centimètre carré.

MÉTHODE D'ESSAIS DES VERRES DE MÖLLER (1)

Principe : Appréciation de la quantité d'alcali cédée par le verre ayant subi l'épreuve à l'eau.

Réactifs : Solution alcoolique de phénolphtaléine à 1 % ; acide sulfurique N/100.

On emploie dans cette méthode comme indicateur la phénolphtaléine, qui a été un des premiers réactifs pour la détermination de l'alcalinité des verres. La phtaléine de phenol ($C^{20}H^{14}O^4$) est un composé que résulte de la combinaison de deux molécules de phénol (C^6H^5OH) avec une molé-

cule d'anhydride orthophtalique ($C^6H^4 < \begin{smallmatrix} CO \\ CO \end{smallmatrix} > O$) (avec élimi-

nation d'une molécule d'eau). Par suite des groupements hydroxylés, la phtaléine du phenol se comporte comme un acide très faible. Elle est insoluble dans l'eau, mais soluble dans l'alcool. Sa solution alcoolique (alcool à 60°) est incolore à un $pH < 8$ et rose à $pH \geq 8,3$.

Mode opératoire. — La verrerie destinée à l'essai est rincée à l'eau distillée, puis elle est remplie d'eau distillée neutre, bouchée avec un peu de coton et placée pendant trois heures dans l'eau bouillante. Après refroidissement, on prélève 10 cm³ de cette eau, on y ajoute une goutte de la solution de phénolphtaléine et on titre l'alcali cédé par le verre à l'aide d'acide sulfurique N/100, jusqu'à décoloration.

Les résultats sont exprimés en nombre de centimètres cubes d'acide sulfurique N/100 utilisés pour la décoloration de 10 cm³ du liquide ayant subi l'épreuve.

(1) Apoth. Ztg 1913, t. 28, p. 900.

On ne doit pas employer plus de 0,05 cm³ d'acide pour le verre blanc (flacons à médicaments) et pas plus de 0,065 cm³ pour le verre jaune (flacons à médicaments).

MÉTHODES ET ESSAIS DES VERRES AVEC L'ALIZARINE SULFOCONJUGUÉE

L'alizarine sulfonate de sodium ou dihydroxyanthraquinone sulfate de sodium $C^6H^4 < \begin{smallmatrix} CO \\ CO \end{smallmatrix} > C^6H(OH)^2 SO^3 Na$, est un indicateur qui parmi les indicateurs de son groupe, donne les meilleurs résultats. On l'emploie, d'après Lesure, en solution aqueuse à 1 %. L'alizarine sulfoconjuguée est un bon indicateur et possède cet avantage, qu'il vire dans le milieu alcalin en rouge, qu'il marque la neutralité avec la teinte chamois et vire, en milieu acide, au jaune. La teinte chamois correspond à un pH de 5,5 à 6,8, au-dessus du pH 6,8 il est rouge et au-dessous du pH 5,5 il vire au jaune. En comparaison à la phenolphthaleine, sa sensibilité est beaucoup plus grande, c'est ce qui permet de contrôler la verrerie avec une exactitude plus rigoureuse.

Mode opératoire. — On remplit d'eau bi-distillée les ampoules en quantité suffisante pour avoir un volume de liquide supérieur à 50 cm³ et on les chauffe à l'autoclave à 120° pendant trente minutes. On prélève exactement 50 cm³ de cette eau chauffée, on lui ajoute trois ou quatre gouttes de solution aqueuse d'alizarine sulfoconjuguée à 1 % et, si l'eau est alcaline, il se produira une coloration rouge. Au moyen d'une burette on ajoutera de l'acide chlorhydrique N/100 jusqu'à la neutralité, qui sera indiquée par la teinte chamois du liquide. On rapporte à cent.

Un verre de qualité supérieure exige moins d'un

(1) Lesure : Prépar. et stéril. des liquides inject. 1923, p. 5.

centimètre cube d'acide N/100; le verre moins bon exige moins de 5 cm³ et un verre de qualité moyenne moins de 10 cm³ d'acide N/100.

MÉTHODE D'ESSAIS DE LA VERRERIE

PROPOSÉE PAR LA SOUS-COMMISSION DU CODEX FRANÇAIS (1)

Principe de la méthode : Traiter la verrerie (les ampoules), par l'eau distillée à l'autoclave à la température de 120° C. pendant une heure et déterminer au moyen d'un titrage alcalimétrique la quantité d'alcali cédée par le verre.

Mode opératoire. — Le matériel de verrerie de laboratoire (ou les ampoules choisies en nombre suffisant pour avoir une capacité un peu supérieure à 50 cm³ et de forme telle que les parois internes puissent être baignées sur la totalité de leur surface) est d'abord lavé avec une solution de carbonate de soude, ensuite avec de l'acide chlorhydrique à 1 % et enfin avec de l'eau distillée jusqu'à sa parfaite neutralité.

On remplit cette verrerie d'eau distillée rigoureusement neutre, puis on la ferme et on la chauffe à l'autoclave pendant une heure à 120° C. Après refroidissement, on recueille 50 cm³ de cette eau et on effectue le dosage des alcalis en présence de deux ou trois gouttes de solution de phénolphthaléine à 1 % au moyen d'un acide N/100. On rapporte le résultat à cent en multipliant par deux le nombre obtenu.

On considère comme bons les verres qui, dans ces conditions, utilisent moins de 1 cm³ d'acide N/100 pour 100 cm³ du liquide à titrer, ceux de qualité moyenne moins de 5 cm³ et ceux de qualité inférieure plus de 10 cm³.

(1) Journal de Pharmacie et Chimie 1927, page 467.

Pour les solutions injectables, on doit recourir à un verre pratiquement neutre, c'est-à-dire celui qui, par ce procédé, exige moins d'un centimètre cube de solution N/100 pour cent centimètres cubes d'eau chauffée à l'autoclave.

MÉTHODE D'ESSAIS DE LA VERRERIE DE G. ISSOGLIO (1)

Principe : Détermination de pH du liquide après son contact avec le verre.

Réactifs : 1° Pour la détermination du pH inférieur à 7 :

- a) Solution alcoolique de rouge de méthyle à 0 gr. 02 %.
- b) Solution aqueuse d'acide citrique 2 gr. 1; soude normale 20 cm³; eau distillée q. s. pour 100 cm³.
- c) Solution de soude N/10.

En mélangeant les solutions b) et c) en proportions indiquées ci-dessous on obtient une graduation de liquides dont le pH varie de 0,2 à 0,2 et qui sert de type de comparaison :

Centimètres cubes			
pH		de la solution b)	de la solution c)
5		10	 0
5,2		8,2	 1,8
5,4		7,4	 2,6
5,6		6,6	 3,4
5,8		6,2	 3,8
6		5,8	 4,2
6,2		5,6	 4,4
6,4		5,4	 4,6
6,6		5,2	 4,8
6,8		5	 5

2° Pour la détermination du pH supérieur à 7 :

- a) Solution alcoolique de rouge de phénol à 0 gr. 02 %;

(1) Giorn. di Farmacia, Dicembre 1927, p. 363.

- b) Solution alcoolique de bleu de bromothymol à 0 gr. 04 %;
 c) Solution aqueuse de phosphate dissodique à 1 gr. 1876 %;
 d) Solution aqueuse de phosphate monopotassique à 0 gr. 908 %.

En mélangeant les solutions c) et a) en proportions indiquées suivantes on obtient une graduation de liquides dont le pH varie de 0,2 à 0,2 et qui sert de type de comparaison :

Centimètres cubes			
pH		de la solution c)	de la solution d)
7		4	 6
7,2		3,2	 6,8
7,4		2	 8
7,6		1,6	 7,4
7,8		1	 9
8		0,6	 9,4
8,2		0,4	 9,6

Le Rouge de méthyle est l'acide paradiméthylaminoazobenzèneorthocarbonique d'une formule brute : $(CH_3)_2N-C_6H_4-N=N-C_6H_4-COOH$. Il se présente sous forme d'une poudre rouge brunâtre insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool absolu. La solution alcoolique est colorée en rouge à un $pH < 5$ et elle est colorée en jaune à un $pH = 6$.

Le Rouge de phénol est un indicateur appartenant au groupement de phtaléines; c'est la phénolsulfophtaléine, qui se présente sous forme d'un poudre rougeâtre. Solution alcoolique est colorée en jaune à un $pH < 6,8$ et elle est colorée en rouge à un $pH = 8,6$.

Le Bleu de bromothymol est une des matières colorantes les plus utilisées pour la détermination du pH; elle appartient par sa constitution chimique au groupement de phtaléines et c'est la dibromothymolsulfophtaléine et se présente sous forme d'une poudre jaune soluble dans l'alcool pur. Sa solution alcoolique est colorée en jaune à un $pH < 6$ et elle vire au bleu à un $pH = 7,6$.

Mode opératoire. — Cette méthode, destinée spécialement aux essais des verres d'ampoules, est effectuée en deux essais : le premier à froid et le second à chaud.

On remplit les ampoules destinées pour l'essai avec de l'eau distillée et on les laisse à la température ordinaire pendant trois jours. Après ce temps, on compare la coloration donnée par l'eau distillée mise en contact à froid dans ces ampoules avec le rouge de méthyle (solution alcoolique à 0 gr. 02 pour cent) et celle donnée par une gamme faite à l'aide d'une solution de citrate de soude et de solution décinormale de soude caustique donnant des pH connus, ce qui permet d'éliminer les verres acides.

Le second essai se fait par chauffage d'eau distillée pendant deux heures à 110° C; on mesure l'alcalinité de cette eau, après refroidissement, à l'aide d'une gamme faite d'un mélange en proportions convenables de solutions de phosphate disodique et de phosphate monopotassique allant de pH = 7,0 à pH = 8,2 à l'aide de deux colorants le rouge de phénol (solution alcoolique à 0 gr. 02 pour cent) et le bleu de bromothymol (solution alcoolique à 0 gr. 04 pour cent). Les colorations obtenues permettent de rejeter les verres cédant de l'alcali par chauffage à l'autoclave.

La méthode est susceptible de fournir les résultats satisfaisants dans la pratique pharmaceutique.

MÉTHODE D'ESSAIS DES VERRES DE POPLAWSKI
ET FABICKI (1)

Principe : Détermination et dosage de l'alcalinité de verres au moyen de la mesure du pH.

(1) Journ. de Pharm. et Ch. (8) 1930, t. 12, p. 270.

Mode opératoire. — Le verre à essayer est rempli d'eau distillée, bouché ou scellé (s'il s'agit de verres d'ampoules) à la flamme et soumis à l'autoclave à la température de 120° pendant vingt minutes. Après refroidissement, on détermine le pH au moyen de la méthode colorimétrique de Michaelis (1).

On distingue, en général, deux groupes de verres :

1° Les ampoules, les récipients pour les produits bactériologiques, chlorure d'éthyle, éther et chloroforme pro narcosi, le matériel de laboratoire, etc.

2° La verrerie pour les médicaments (ballons, bouteilles, récipients) à l'usage dans la pharmacie.

Le pH du premier groupe ne doit pas dépasser 7,1 et le pH du deuxième groupe 7,5.

MÉTHODE D'ESSAIS DES VERRES DE TURNER (2)

Lorsqu'il s'agit d'essais ayant pour but d'apprécier du verre appelé à renfermer des produits destinés à une conservation de longue durée, il est recommandable d'effectuer une épreuve quantitative avec de l'eau bouillante en se servant de verre en poudre.

Parmi les procédés de cette catégorie, celui de Turner est apparu jusqu'ici le meilleur.

Mode opératoire. — Le verre à essayer est broyé en poudre dans un mortier en agate, de manière à passer à travers un tamis N° 20 et sans passage au tamis N° 30 (le tamis standard de l'Institut of Mining and Metallurgy).

I. — Le verre en poudre est libéré de toute fine

(1) Biochem. Zeitschrift 1920, t. 109, p. 165.

(2) Smith, Hooper : The physical et chemical analyses of the glass et rubber, articles employed by medical services. V. Congres of mil. med. et pharm. London 1929.

poussière adhérente grâce au souffle de l'air comprimé, puis on en met dix grammes dans un petit sac cylindrique en maille de platine N° 90; on agite le sac dans de l'alcool pur pour enlever tout ce qui reste de fines poussières; ensuite le sac et le verre sont séchés dans un four à air à une température d'environ 110°, et après refroidissement le tout est passé de nouveau. On fait bouillir 500 cm. d'eau distillée dans un verre en silice pourvu d'une cuvette en silice, à travers laquelle doit couler continuellement l'eau froide pour servir de condensateur et pour empêcher la fuite des vapeurs du récipient. Le sac contenant le verre est suspendu dans l'eau bouillante; on fait bouillir cette eau ensuite pendant une heure. On enlève le sac et on le lave dans l'eau distillée tiède, puis le sac et son contenu sont de nouveau séchés dans le four, refroidis et pesés de nouveau. La perte de poids du verre est alors calculée.

II. — La solution dans le verre en silice est refroidie et titrée avec une solution sulfurique N 100 en se servant de méthyle orange comme indicateur pour déterminer la quantité d'alcali cédé.

Le pourcentage de Na_2O extrait du verre est calculé d'après la valeur de titration.

Pour les usages généraux, on ne doit accepter aucun verre qui ait subi une perte de poids de plus de 0,3 %, ni qui ait rendu plus de 0,10 % d'alcalis.

Pour un bon verre, la perte de poids ne doit pas dépasser 0,2 % et ses alcalis extraits ne doivent pas dépasser 0,075 %.

Nous devrions considérer ceci comme s'appliquant au verre pour des usages généraux, y compris les ampoules pour vaccins et solutions injectables.

Pour les verres destinés à contenir des solutions d'alcaloïdes, on devrait être plus rigoureux et mettre la

limite de la perte de poids à 0,07 % et les alcalis extraits à 0,03 %.

Cette méthode type, proposée par W.-E. Turner, de l'Université de Sheffield, pourrait servir de base à une entente internationale pour la fabrication d'un bon verre; elle est en même temps qualitative et quantitative. On détermine la qualité d'un verre par le poids et le volume.

Malheureusement, dans la pratique courante, elle est difficile à réaliser dans une pharmacie ou un laboratoire, qui ne possèdent pas un mortier en agate, du verre de silice et surtout un sac de platine, que si l'établissement est spécialisé dans ce genre d'analyses et d'essais.

Nota 1. — Peddle (1) nous donne une méthode analogue. Le verre est broyé et passé au tamis N° 160; cinq grs de cette poudre de verre sont mis en contact avec 100 cm³ d'eau distillée dans une capsule de platine et chauffés à la température de l'ébullition pendant une heure. On filtre et on titre l'alcalinité du liquide avec une solution d'acide sulfurique N/100, puis on apprécie en rapportant à 100 gr. de poudre la qualité du verre par la valeur de l'acide sulfurique en déterminant le nombre de milligrammes d'acide sulfurique nécessaire pour neutraliser le liquide filtré correspondant à 100 gr de verre pulvérisé.

L'épreuve réelle est la moyenne de deux déterminations faites sur cinq grammes de verre, multipliée par 20, pour donner la valeur d'acide sulfurique de 100 gr. de verre.

Une valeur d'acide sulfurique de 100 représente un verre très résistant et celle au-dessus de 600 représente un verre d'une qualité inférieure.

(1) *loc. cit.*

Nota 2. — La méthode de G. Keppeler (1) est du même ordre. Cet auteur utilise 20 gr. de poudre de verre d'une grosseur passant au tamis de 900 mailles par centimètre carré et ne passant pas au tamis de 2.500 mailles; la poudre, lavée au préalable à l'alcool absolu et séchée à l'étuve à 150°, est mise dans un ballon muni d'un réfrigérant à reflux, préalablement éprouvés et traités à plusieurs reprises à l'eau distillée bouillante, avec 100 cm³ d'eau distillée exempte d'acide carbonique et portée au bain-marie bouillant pendant cinq heures. On filtre le liquide à travers un filtre neutre dans une fiole conique bien sèche. On évapore 75 cm³ de ce liquide dans une capsule de platine tarée; le résidu est séché à l'étuve à 150° C. pesé après refroidissement et rapporté au total du liquide (100 cm³).

Le résultat donne le degré d'attaquabilité du verre comparable à un type pris comme témoin.

MÉTHODE D'ESSAI AVEC L'IODÉOSINE PROPOSÉE PAR CAMBRONERO (2)

Réactifs : 1° Sérum physiologique; 2° solution alcoolique d'iodéosine à 0 gr. 20 %; 3° acide sulfurique N° 100.

Mode opératoire. — On remplit environ vingt ampoules d'un centimètre cube de sérum physiologique; on les ferme au chalumeau et on les soumet à la stérilisation pendant une heure à 120° à l'autoclave. Après refroidissement, on les ouvre et on mesure dix centimètres cubes de la solution physiologique dans un matras en verre neutre bouché à l'émeri de cent centimètres

(1) Sprechsaal 1928, t. 61, p. 361.

(2) Cambronero : Ampollas medicinales, Technica de su preparacion, Madrid 1924.

cubes. On ajoute ensuite dix centimètres cubes d'éther et cinq gouttes d'iodéosine, puis goutte à goutte, en agitant la fiole bouchée après chaque addition, la solution d'acide sulfurique N 100 jusqu'à disparition de la couleur rose. La même opération se fait avec le sérum non chauffé en employant la même quantité de liquide et dans les mêmes conditions. La différence de la première et de la seconde opération nous donne l'alcalinité de dix centimètres cubes de solution stérilisée. Le nombre qui exprime cette différence ne doit pas être supérieur à deux dixièmes d'acide sulfurique.

L'épreuve est, comme on le voit, entièrement volumétrique; on a changé tout simplement l'indicateur, qui semble avoir une plus grande sensibilité, l'iodéosine donnant avec n'importe quel alcali son sel insoluble dans l'éther.

EPREUVE QUALITATIVE PAR LA SOLUTION AQUEUSE
DE CHLORHYDRATE DE NARCOTINE
(MÉTHODE DE ANNELER-KROEBER)

Cette méthode a été établie par Anneler (1) pour le triage des tubes de verre destinés à la fabrication des ampoules; elle s'est montrée très sensible du fait de la formation d'un louche et parfois d'un précipité cristallin de la base narcotine par de faibles traces d'alcali; elle doit sa naissance à ce fait qu'il était impossible de conserver les solutions de pantopon dans des flacons, compte-gouttes, ni même dans les verres destinés à la conservation des liquides injectables.

(1) Bulletin des Sc. Pharmacol., t. 29, p. 535, d'après Journal suisse de Ph. et Ch. Zürich 1921, 24, p. 322.

D'après Kroeber (1), la narcotine est précipitée déjà à la température ordinaire dans une solution renfermant 0 mg. 212 pour cent de carbonate de sodium. Cet auteur signale que cette méthode est également applicable en général pour les essais de verrerie (usage pharmaceutique et laboratoire). Elle offre l'avantage d'être peu coûteuse, suffisamment rapide et utilisable en série à diverses températures et même à froid dans les conditions habituelles d'utilisation du matériel.

Réactif. — On utilise une solution aqueuse préparée en dissolvant un gramme de chlorhydrate de narcotine pure dans un litre d'eau distillée pratiquement neutre. L'expérience a montré que cette solution préparée dans un ballon en verre neutre (type Pyrex, Jena) ne produit dans ces verres à l'état neuf de très fines aiguilles, presque imperceptibles, qu'après un contact de sept à neuf jours, à la suite d'un chauffage d'une heure au bain-marie bouillant suivi de refroidissement. Le précipité n'augmente pas même après deux mois et un second essai est négatif, ce qui donne toute garantie pour les essais ultérieurs du matériel.

Mode opératoire. — Deux cas peuvent se présenter suivant qu'il s'agisse de tubes destinés à fabriquer du matériel (ampoules, tubes à essais, compte-gouttes, seringues, etc.) ou d'objets fabriqués (récipients divers, éprouvettes, pipettes, etc.). Dans les deux cas on procède de la façon suivante :

La verrerie propre (c'est-à-dire débarrassée à l'état de neuf des souillures externes par lavage à l'eau, puis à l'acide acétique très dilué (à 1 %) et finalement à l'eau distillée et séchée à l'étuve) est immergée dans un bain

(1) L. Kroeber : Glasprüfung, Handbuch der prakt. u. wiss. Pharmacie, III, p. 1007, Leipzig 1926.

d'eau bouillante, remplie aux trois quarts de son volume par le réactif chaud (chlorhydrate de narcotine au millième) et bien limpide, de façon que la surface du liquide soit au-dessous de la surface du bain-marie et bouchée par un tampon de coton. Le bain-marie est chauffé continuellement à la température d'ébullition et les observations suivantes sont à faire.

On note exactement le temps de remplissage et on tire les conclusions suivantes :

1° Si on aperçoit immédiatement après le remplissage (ou quelques minutes après), sur les parois du flacon, une couche d'un précipité floconneux qui provient du déplacement de la narcotine de son sel, il s'agit d'un verre d'une qualité inférieure, qu'on doit refuser. Quelques minutes plus tard les flocons qui flottent dans le liquide se rassemblent sous forme d'un nuage et tombent comme un précipité volumineux au fond du flacon. La quantité du précipité augmente avec la durée du contact si le verre est très alcalin.

2° Si le précipité de la narcotine commence à se former après dix minutes de contact et augmente rapidement encore pendant une heure, le verre est d'une qualité médiocre. Il n'est pas convenable pour servir à préparer ou à conserver les solutions d'alcaloïdes. La caractéristique de ce précipité est qu'il augmente pendant une heure, environ, puis la formation de ce précipité diminue et bien qu'il se forme encore, il est loin d'atteindre la quantité produite dans la première heure.

3° Si la réaction commence après vingt minutes, en formant des fines aiguilles ou des feuilletés réfléchissant fortement la lumière et devenant visibles, quelquefois sur un fond noir, le verre est d'une qualité assez bonne, mais ne convient pas encore pour la conservation des solutions d'alcaloïdes. Le précipité augmente à peine

après une demi-heure; une heure plus tard le précipité augmente encore un peu, mais il n'a pas l'apparence demi-floconneuse comme dans les cas précédents.

4° Si on aperçoit les premières aiguilles après une durée de contact d'une demi-heure, et si le précipité n'augmente pas dans l'intervalle d'une demi-heure, le verre est de bonne qualité et on peut y conserver des solutions d'alcaloïdes, mais sans les conserver longtemps.

5° En ce qui concerne les verres pour lesquels on a le plus d'exigences le commencement de réaction peut se faire une heure au moins après la mise en contact avec la solution de narcotine. Après ce temps on admet une faible augmentation des aiguilles dont le nombre ne doit pas augmenter après 24 heures et même après plusieurs jours. Un précipité floconneux et volumineux ne doit pas se produire dans un tel verre même après quelques mois.

Conclusion. — L'appréciation de la qualité des verres est donnée par la durée écoulée depuis le remplissage jusqu'au commencement d'apparition du précipité de la base narcotine, puis par la quantité de narcotine mise en liberté de son sel et la nature elle-même du précipité. La qualité du verre est proportionnelle à la durée, c'est-à-dire à la durée de résistance du réactif, qui dépend de la quantité d'alcali cédée par le verre à la solution de chlorhydrate de narcotine (1).

MÉTHODE OFFICIELLE D'ESSAIS DE LA VERRERIE
DU CODEX PHARMACEUTIQUE D'ALLEMAGNE.

VI^e EDITION, MODIFIÉE PAR ARRÊTÉ DU 2 JUILLET 1931

1° *Verrerie médicale.* — Les verres à usage médical,

(1) La méthode précédente a été adoptée entièrement par le Codex allemand VI, arrêté du 2 juillet 1931.

soigneusement lavés au préalable à l'eau distillée, sont remplis avec une solution aqueuse chaude de chlorhydrate de narcotine à un pour 1000, les verres de capacité jusqu'à cent centimètres cubes sont remplis jusqu'au col et les autres plus grands jusqu'à mi-hauteur environ, et placés sur un bain-marie bouillant. La solution de chlorhydrate de narcotine sera préparée à froid, on y emploiera un récipient en verre d'Iéna dans lequel l'eau distillée aura été bouillie au préalable; la solution doit être bien limpide avant son emploi et filtrée s'il y a lieu.

Il faut que les verres pour usages médicaux n'accusent au bout d'une heure qu'un précipité cristallin à peine perceptible; il ne sera jamais toléré au contraire qu'ils donnent lieu à un dépôt de flocons ou à une séparation sous forme de flocons en suspension de narcotine libre.

2° *Le verre à ampoules.* — Dans un ballon en verre d'Iéna (préalablement bouilli avec de l'eau distillée) on met successivement :

Cinq grammes de verre à ampoule à examiner, broyé grossièrement de manière que la grosseur des grains corresponde au tamis n° 5, mais qu'ils ne passent pas ce tamis, et lavés préalablement à l'eau distillée et à l'alcool à 95° plusieurs fois;

100 centimètres cubes d'eau distillée;

0,4 centimètre cube d'acide chlorhydrique N/100;

une goutte d'une solution alcoolique de rouge de méthyle à 0,2 pour cent.

On porte le ballon au bain-marie bouillant pendant une demi-heure. Après ce temps la coloration rose ne doit pas avoir disparu complètement.

MÉTHODES OFFICIELLES
POUR LA DÉTERMINATION DU DEGRÉ DE NEUTRALITÉ
DES AMPOULES DU CODEX PHARMACEUTIQUE D'ITALIE
5^e ÉD., P. XXV

Réactifs : Solution aqueuse de chlorhydrate de morphine à 1 %.
Solution aqueuse de nitrate de strychnine à 0.5 %.
Solution aqueuse de bi-chlorure de mercure à 1%.
Solution alcoolique de phénolphtaléine à 1 %.

Le verre que l'on emploie pour les ampoules et les fioles ne doit pas céder d'alcali lorsqu'il est chauffé avec de l'eau; il doit donc satisfaire aux essais suivants : 10 à 12 ampoules ou 5 ou 6 fioles à essayer sont remplies soit avec une solution de chlorhydrate de morphine à 1 p. 100, soit de nitrate de strychnine à 0,5 p. 100, soit de chlorure mercurique à 1 p. 100, ou avec de l'eau distillée à laquelle on ajoute quelques gouttes d'une solution alcoolique de phénolphtaléine à 1 p. 100. Les objets sont bouchés ensuite et soumis pendant une demi-heure à l'épreuve de l'autoclave à 112°.

Lorsque le verre est neutre, les solutions ne s'altèrent pas; tandis que s'il est alcalin la solution de chlorhydrate de morphine donne une coloration qui tire sur le brun, la solution de nitrate de strychnine donne lieu à un précipité cristallin, la solution de sublimé provoque la formation d'un trouble ou précipité rouge, brun ou jaune, et celle de phénolphtaléine se colore en rouge.

Les solutions de chlorhydrate de morphine, de nitrate de strychnine et de phénolphtaléine sont plus spécialement employées pour les ampoules et la solution de chlorure mercurique plus spécialement pour le verre des récipients.

L'essai avec le chlorhydrate de morphine à la température de l'autoclave ne peut nous donner aucun ren-

seignement positif sur la qualité du verre, car le chlorhydrate de morphine dans sa solution aqueuse se décompose à chaud en présence de l'air en donnant une teinte jaune qui est due à la formation de l'oxymorphine. L'oxydation de la morphine ou oxymorphine se produit en milieu neutre, mais elle est favorisée et facilitée dans un milieu alcalin (1).

La solution de nitrate de strychnine à 0,5 p. 100 est plus stable à la température de l'autoclave, mais elle est encore peu sensible aux traces d'alcali.

La solution de phénolphtaléine est utile pour éliminer les verres alcalins, mais la quantité d'alcali susceptible de colorer une solution de phénolphtaléine doit être assez élevée, cette solution ne commençant à prendre une couleur rose qu'à un pH de 8,2.

En ce qui concerne la solution de sublimé, elle est peu sensible aux traces d'alcali et peut être comparée à celle de la phénolphtaléine.

ESSAI DE LA VERRERIE A LA PHÉNOLPHTALÉINE SUIVANT LA MÉTHODE DE SCHNEIDER ET SUSS (2)

Les fioles bien nettoyées sont remplies d'eau distillée, additionnée d'un demi-centième de solution de phénolphtaléine à un pour cent et chauffées pendant trente minutes dans la vapeur fluente. Les verres restés incolores après ce traitement sont bons. Les autres doivent subir une deuxième fois ce traitement; on ne devra employer que les verres ayant subi sans se colorer cette deuxième épreuve.

C'est un essai entièrement qualitatif qui nous permet

(1) Lesure : Prépar. et stér. des liqu. inject. 1923, p. 359.

(2) Pharmazeut. Post XL. 1907, p. 579.

d'éliminer les verres alcalins. La sensibilité de la phénolphtaléine n'est pas assez grande pour nous fixer avec certitude sur la quantité d'alcali cédée à chaud par un verre; la solution de cet indicateur ne se colore à peine en rose qu'à partir de pH 8,2.

MÉTHODE OFFICIELLE D'ESSAIS DE LA VERRERIE
DU FORMULAIRE NATIONAL PHARMACEUTIQUE DES ETATS-UNIS
D'AMÉRIQUE (1)

La formule s'applique surtout aux essais sur des ampoules pour injections.

Réactif : On dissout cinq milligrammes de phénolphtaléine dans un demi-centimètre cube d'alcool neutre et on mélange avec cent centimètres cubes d'eau bi-distillée.

Mode opératoire. — Les ampoules à essayer sont remplies avec la solution préparée ci-dessus et sont soumises pendant six heures à la vapeur à 100° ou à l'eau bouillante. Après refroidissement le contenu des ampoules ne doit pas accuser une coloration rouge ni montrer des flocons ou des écailles détachées du verre.

L'ESSAI LIMITE DE L'ALCALINITÉ DE VERRE
DU CODEX ANGLAIS (2)

L'essai est divisé en deux parties :

- 1° Essai sur le verre broyé, et
- 2° Essai sur les ampoules entières.

Réactifs : *Solution concentrée de rouge de méthyl*. On dissout 4 centigrammes de rouge de méthyl dans 50 cm³ d'alcool à 95° et on ajoute 1,5 cm³ de solution de soude N/20 (ou une

(1) Codex des Etats-Unis d'Amérique, IX^e Revision décennale.

(2) Codex anglais 1932. Appen. XVI. C., p. 633.

quantité approchée pour obtenir un pH = à 5,2 environ)
puis de l'eau distillée, quantité suffisante pour avoir 100 cm³
du réactif.

Solution acide de rouge de méthyl :

Solution concentrée de rouge de méthyle..	20 cm ³
Acide chlorhydrique N/50	8,3 cm ³
Eau distillée q. s. pour	1000 cm ³

Mode opératoire. — 1° Pour vérifier l'appareil à
essai le Codex prescrit tout d'abord la façon dont on se
rend compte de la bonne qualité de récipients servant
à l'essai.

Vérification de l'appareil. — On fait bouillir 500 cc.
d'eau distillée dans un ballon en verre d'une bonne ré-
sistance chimique avec 0,4 cc. d'acide chlorhydrique
N/100 et 0,4 cc. de la solution concentrée de rouge de
méthyle. La solution bouillante est transvasée dans une
fiolle conique de 250 cc. en verre résistant, qu'on relie à
un réfrigérant ascendant ou à un appareil de conden-
sation en verre résistant. La fiolle est portée au bain-
marie bouillant de sorte que la solution renfermée se
trouve au-dessous du niveau de l'eau, et maintenue à
l'ébullition pendant une heure. Si au bout de ce temps
la couleur de la solution renfermée n'était pas changée
la fiolle et le réfrigérant sont bons pour être utilisés à
l'essai de verre.

Essai sur le verre broyé. — Dans la fiolle qui a subi
l'épreuve ci-dessus on met successivement : 5 grammes
de verre pulvérisé, dont la grosseur de la poudre a passé
le tamis n° 25, mais a été retenu par le tamis n° 36.
préalablement lavé à plusieurs reprises à l'alcool à 95°
et séché à 100°; puis 100 cc. d'eau distillée, 0,4 cc. d'acide
chlorhydrique N/100 et 0,4 cc. de la solution concentrée
de rouge de méthyle. La fiolle est reliée à son réfrigérant
et placée sur un bain-marie bouillant de façon que le

liquide renfermé se trouve au-dessous du niveau de l'eau et maintenu à l'ébullition pendant une demi-heure. Le verre est bon si au bout de ce temps la couleur du liquidé n'a pas viré au jaune vif, ce qu'on compare avec la couleur d'une solution préparée avec 10 cm³ de celle de l'essai et 0,1 cm³ de la soude N/10.

2° *Essai sur les ampoules entières.* — Les ampoules à essayer sont remplies avec la solution acide de rouge de méthyle, fermées à la flamme et chauffées sous pression de quinze livres par pouce carré (ce qui correspond à une atmosphère) pendant une demi-heure. On examine le liquide après refroidissement. Si le verre est coloré on vide le contenu et on l'examine sur une capsule émaillée. Sa couleur ne doit pas passer du rouge au jaune vif tel qu'on le constate dans une solution témoin préparée avec 10 cc. de la solution acide de rouge de méthyle additionnée de 0,1 cc. de la soude N/10.

PROCÉDÉ DU CODEX SUISSE (1)

<i>Réactif</i> : Rouge de méthyle	0,05 gr.
Alcool à 95°	75 cm ³
Eau distillée q. s. pour	100 cm ³

On calcule la surface interne du verre qu'on soumet à l'épreuve. Dans le verre bien nettoyé et rincé avec de l'eau distillée, on met une telle quantité d'acide chlorhydrique N/100 ou N/1000, que sur tous les 100 centimètres carrés de la surface interne du verre viennent 0 cc. 2 d'acide chlorhydrique N/100, puis on remplit le verre avec de l'eau distillée, bouillie, encore chaude, dans 100 centimètres cubes de laquelle on met 10 gouttes de solution de rouge de méthyle et dont la couleur,

(1) Codex suisse 1934, p. 35.

par addition d'une quantité nécessaire d'acide chlorhydrique, est amenée à l'orangé. Le verre est fermé ensuite avec un bouchon à l'émeri ou bien avec un bouchon en liège ou en caoutchouc bouilli au préalable et placé dans un bain-marie à la température de 80° pendant une demi-heure. Après ce temps, la couleur rouge du liquide ne doit pas disparaître.

Les ampoules sont essayées dans les mêmes conditions, après avoir été remplies avec de l'eau distillée contenant ladite quantité de rouge de méthyle et à laquelle on a ajouté la quantité calculée nécessaire de l'acide N/100 ou N/1000, puis scellées à la flamme et chauffées au bain-marie à la température de 80° pendant une demi-heure. La couleur rouge ne doit pas disparaître.

La verrerie de laboratoire doit répondre aux mêmes exigences que la verrerie à médicaments.

Les procédés d'essais des verres prévoit aussi la surface attaquée par les liquides actifs, ce qui est un avantage.

D'autre part, il est intéressant au point de vue pratique en ce qui concerne la simplicité de son application, laquelle n'offre aucune difficulté.

Le procédé de la pharmacopée suisse est bon et applicable dans la pratique courante pour nous donner des résultats suffisants.

PROCÉDÉ D'ESSAIS DES VERRES DE LA PHARMACOPÉE BELGE (1)

Réactif : Solution de rouge de méthyle :

Rouge de méthyle	0,02
Alcool à 95°	9,98 (2)

(1) Pharmacopée belge, 4^e édition 1930, p. 64.

(2) Pratiquement rouge de méthyle deux centigrammes que l'on dissout dans alcool à 95°, q. s. pour 10 grammes.

Mode opératoire. — Dans une ballon en verre parfaitement neutre on introduit cinq grammes de verre pour ampoules en poudre grossière, puis cent centimètres cubes d'eau distillée additionnée de 0,5 centimètre cube de solution centinormale d'acide chlorhydrique et deux gouttes du réactif au rouge de méthyle. On plonge le ballon dans un bain-marie bouillant dont on maintient l'ébullition pendant une heure : avec un bon verre la coloration du liquide ne doit pas se modifier.

CAHIER DES CHARGES DE L'ARMÉE JAPONAISE (1)

Le verre brisé en morceaux grossiers et chauffé dans 10 cc. d'une solution de chlorure de sodium à l'ébullition pendant cinq minutes ne doit pas céder à ce liquide une quantité d'alcali capable de faire virer une ou deux gouttes de solution de phénolphtaléine à 1 p. 100, qu'on y ajoute.

L'épreuve est utilisée comme un essai sommaire de la qualité du verre. On n'y tient pas compte de la grosseur de morceaux brisés de verre ainsi que ni de la concentration de la solution réactive de chlorure de sodium.

MÉTHODE D'ESSAIS DE VERRES DE BARONI (2)

Principe : On soumet le verre rempli de solution d'indicateur à la température de 134° pendant une heure et on observe si la teinte de la solution enfermée a changé.

Réactifs. — 1° *Rouge de méthyle sensibilisé.* —

(1) Communication présentée au V^e Congrès internat. de Méd. et Pharmacie milit., Londres 1929.

(2) *Giornale di Farmacia* 1927, 76, p. 66 et 93.

50 milligr. de rouge de méthyle sont triturés et dissous dans un tube de verre neutre avec 1 cc. 5 de solution décimormale de soude; on ajoute 2 cc. d'alcool absolu; on agite et on chauffe le tube à la chaleur modérée au bain-marie jusqu'à complète dissolution. On dilue le liquide obtenu avec 100 cc. d'eau distillée bouillie, on agite et on filtre dans un récipient en verre neutre pour séparer le précipité formé; 10 centimètres cubes de cette solution mère additionnée à 490 cc. d'eau bidistillée et bouillie fourniront la solution réactif de rouge de méthyle sensibilisé, qui a une couleur orangée.

Emploi. — Avec une pipette effilée de verre neutre, on fait tomber goutte à goutte l'indicateur dans les ampoules et on agite. Le passage à froid de la teinte orangée au rouge solférino manifeste l'acidité du verre.

2° *Phénolphthaléine.* — A 100 centimètres cubes d'eau distillée on ajoute 2 cc. de solution alcoolique à 1 p. 100 de phénolphthaléine. Ce mélange se fait au moment du besoin.

Emploi. — On porte à l'autoclave à 134° pendant une heure les ampoules fermées contenant cette solution. Une coloration rouge persistante du liquide manifeste l'alcalinité du verre.

3° *Bleu de bromothymol.* — Dans une éprouvette de verre neutre on mélange intimement 50 milligrammes de bleu de bromothymol avec 5 cc. de solution de soude N/100 et on laisse agir convenablement en agitant de temps en temps; on décante dans un matras de verre neutre le soluté et on agite le résidu avec 5 cc. d'alcool pur jusqu'à dissolution; on mélange celle-ci à la première, puis on ajoute 90 cc. d'eau bidistillée, avec une partie de celle-ci on enlève de l'éprouvette la très petite partie de colorant qui reste et on agite; 20 cc. de cette solution mère dilués dans 480 cc. d'eau bidistillée four-

niront la solution réactif de bleu de bromothymol, qui possède une teinte jaune franche.

Emploi. — Avec ce réactif on remplit les ampoules à examiner, on les soude à la flamme et on les soumet à l'action de la vapeur comprimée à deux atmosphères (134°) pendant une heure. Après refroidissement on examine les variations éventuelles de teinte subies par l'indicateur du fait de l'alcali cédé par le verre.

4° *Hématoxyline.* — En verre neutre on fait une solution alcoolique à 1 p. 100 d'hématoxyline très pure, cristallisée et incolore. On prépare la quantité nécessaire au moment du besoin pour éviter, avec l'oxydation, la concentration qui altérerait le résultat de l'épreuve.

Emploi. — Pour cette réaction on soumet les ampoules en examen, préalablement remplies d'eau bidistillée et soudées à la flamme, à l'action de la chaleur à 134° en autoclave pendant une heure; après refroidissement on les ouvre et avec une pipette effilée on fait tomber une dizaine de gouttelettes de l'indicateur hématoxilinique par centimètre cube de liquide environ. Selon les matières cédées à l'eau par le verre on aura ou non une coloration du liquide.

L'interprétation des résultats

L'épreuve au rouge de méthyle faite à froid permet de rejeter les verres acides. Ceux-ci étant écartés, on procède à la recherche des verres alcalins au moyen de la phénolphthaléine à chaud sous pression. On considère comme neutres les verres qui supportent l'épreuve phénolphthaléinique sans colorer le liquide, ce qui démontre, si l'on traite des ampoules de un cc., que l'alcali cédé par celle-ci, évalué en soude, est inférieur à 5 millièmes de milligramme. Mais à cause de cette limite de sensibilité de la phénol-

phthaléine, on classe aussi bien comme verre neutre les ampoules dont un cc. cède une alcalinité comparable à 5 millièmes de milligramme de soude que celles qui arrivent ou non à 4 dix-millièmes de milligramme. Il est évident qu'entre les premiers et les derniers, on trouve réunis des verres de neutralité suffisante pour certaines préparations et insuffisante pour d'autres, avec ceux qui satisfont fort bien à toutes les exigences de la technique pharmaceutique. Ce sont les derniers verres seulement qui correspondent à l'épreuve hématoxylinique. C'est pourquoi pour séparer les différents verres neutres, E. Baroni propose une épreuve au bleu de bromothymol en soumettant les ampoules précédemment remplies de l'indicateur à l'action de la vapeur comprimée en autoclave à deux atmosphères (134°) pendant une heure. On laisse refroidir; ensuite on fait l'observation. Avec ces quatre indicateurs : rouge de méthyle, phénolphthaléine, bleu de bromothymol et l'hématoxyline on peut distinguer les verres neutres de ceux qui ne le sont pas et connaître leur degré de neutralité comme l'indique le tableau suivant :

INDICATEUR	PROPRIÉTÉ DES VERRES	RÉACTIONS	OBSERVATIONS
Rouge de méthyle	Acides	Coloration rouge Solfério à froid	A éliminer.
Phénolphthaléine....	Alcalins	Coloration rouge persistante à 134°	A éliminer.
	Neutres	Sans coloration à 134°	Acceptables.
	Neutralité suffisante ..	Coloration azurée à 134° ...	Alcalinité de 4,8 à 3,2 millièmes de milligramme.
Bleu de bromo thymol	Neutralité satisfaisante..	Coloration verte ou jaune verdâtre à 134°	Alcalinité de 3 à 1,2 millièmes de milligramme.
	Neutralité meilleure...	Sans modification sensible de la teinte originale à 134° .	Alcalinité de 1 à 0,4 millièmes de milligramme.
Hématoxyline	Neutralité excellente ..	Sans coloration de l'extrait aqueux obtenu à 134° ...	

ESSAIS COLORIMÉTRIQUES DE LA VERRERIE
MÉTHODE DE P. BRUÈRE (1)

Le matériel de verrerie figure dans les approvisionnements du service de santé en quantités importantes, pour le flaconnage, la mise en ampoules et les recherches de laboratoire.

La nature et la qualité du verre à utiliser dépendent de l'usage auquel il est destiné : c'est ainsi que dans la mise en ampoules des solutions injectables, les verres plombiques, calcaires et alcalins doivent en principe être éliminés.

D'autre part, du fait de l'importance croissante prise dans les laboratoires par les micro-dosages, il s'impose d'exercer une surveillance sévère sur le matériel de verrerie remis en service après nettoyage.

Pour atteindre avec rapidité et sécurité ce double but, M. Bruère a mis au point son indicateur mixte, dit « spectral », en raison des sept colorations principales qu'il permet d'observer en zone acido-alcaline moyenne. On le prépare à partir d'une solution mère alcoolique utilisée au début sous le nom « triplex », de formule :

Bleu de bromothymol (B).....	0. gr. 10
Rouge de méthyle (R).....	0 gr. 02
Phénolphtaléine (P)	0 gr. 20
Alcool à 95° (neutre) pour 100 cc.	

Faire dissoudre au bain-marie d'eau bouillante. Ce colorant présente une coloration « grenadine » ; il fournit sensiblement 40 gouttes par centimètre cube. Les constituants sont équilibrés de façon à virer dans des conditions d'intensité relative optima. Pour la commodité des opérations, on répartit le colorant triple B.R.P. en ampoules dosées à 20 cc., quantité nécessaire pour

(1) Communication présentée au V^e Congrès internat. de Médecine et de Pharmacie militaires, Londres 1929.

obtenir un litre d'indicateur spectral. Celui-ci doit être employé en nature, c'est-à-dire sans dilution.

Indicateur spectral :

Colorant triple B.R.P. 20 cc.

Eau distillée neutre 980 cc.

Afin d'éviter la formation d'un louche colloïdal, le colorant doit être versé dans 900 cc. d'eau environ, à laquelle on imprime dans un ballon un mouvement circulaire d'agitation.

L'indicateur spectral doit présenter normalement une coloration jaune d'or (acidité faible correspondant à pH 6). Ce résultat est pratiquement obtenu par addition ménagée de solution centinormale d'hydroxyde de sodium (1) avant de compléter le volume à 1 litre avec

Réaction du verre	Teinte observée	pH	Région du spectre (r)	
			e (à gauche)	E (à droite)
Acidité	accentuée..... rose orangé.....	< 4,4	»	»
	marquée..... orangé.....	5	»	»
	faible..... bleu vert.....	6	»	»
Neutralité	 jaune verdâtre.....	7	»	»
	faible..... bleu vert.....	7,6	faible	»
Alcalinité	marquée..... indigo clair.....	8,2	marquée	e faible
	accentuée..... violacée.....	> 8,6	accentuée	marquée

(1) L'alcalinité latente (effet à retardement) de la plupart des verres permet en général d'éviter cette addition, qui pourrait conduire ultérieurement l'indicateur (non utilisé immédiatement) au virage jaune verdâtre et même bleu-vert, nuisible aux observations colorimétriques.

(2) Le rouge de méthyle fournit une bande dans la région E en zone acide accentuée; pour éviter toute confusion cet indicateur figure à dessein en proportion très faible dans le colorant B.R.P.

de l'eau distillée.

On conserve cet indicateur en flacons de verre neutre avec bouchage au liège paraffiné (à l'exclusion des récipients bouchés à l'émeri dont les régions rodées sont fréquemment alcalines).

L'échelle p. 103 met en relief les coloration principales et caractéristiques de cet indicateur.

En regard figurent, à titre d'indication, la notation en pH et les bandes d'absorption observables au spectroscope à vision directe à l'aide d'une cuve à faces parallèles (écartement 12 millimètres).

Dans les essais de contrôle en série il est nécessaire, pour obtenir des résultats comparables, de toujours se placer dans des conditions identiques de durée de contact, d'agitation et de température.

Le matériel état neuf doit être simplement rincé à l'eau distillée pour éliminer les débris d'emballage et les poussières, à l'exclusion de tout traitement acide ou alcalin.

Pour permettre d'établir la proportionnalité qui s'impose entre la surface intérieure des récipients mise en contact avec les liquides et le volume de l'indicateur spectral à utiliser dans chaque série d'expériences il est utile de grouper le matériel de verrerie en trois catégories suivant que la surface utile (S) est susceptible d'être ramenée :

1° à un rectangle (cas des ampoules doubles pointes, des lames porte-objets, etc.) : $S = l \times c$;

2° à une sphère (cas des bonbonnes, des ballons, etc.) : $S = c \times d$;

3° A un rectangle plus un cercle (cas des flacons ronds, des éprouvettes, etc.) : $S = (l \times c) + (c \times \frac{r}{2})$.

Les lettres représentent les dimensions évaluées en centimètres (abstraction faite pratiquement des cols, goulots, évasements, épanchements, pointes, etc.).

l = longueur du cylindre de l'ampoule ou hauteur du corps des flacons jusqu'à l'épanchement;

c = circonférence ou tour extérieur (à titre de compensation), mesure prise à l'aide d'un ruban; largeur des lames, etc.);

r = rayon de la base ou du fond;

d = diamètre ou mieux profondeur des récipients sphériques, déduction faite du col.

L'expérience montre que la proportion d'un centimètre cube d'indicateur spectral pour 8 centimètres carrés de surface utile est applicable dans les principaux cas de la pratique courante.

Nous prendrons à titre d'exemple une série de flacons du Service de Santé, dont les mesures sont groupées dans le tableau suivant :

Contenance des récipients	Cylindre $l \times c$	Fond		Surface utile S en cm ²	Volume d'indicateur $\frac{S}{8}$ en centimètres cubes (chiffres arrondis)
		$c \times \frac{r}{2}$			
1 litre	420	150	=	570	70
0 l. 500	310	90	=	400	50
0 l. 250	180	90	=	240	30
0 l. 125	115	45	=	160	20
0 l. 060	60	25	=	85	10
0 l. 030	45	20	=	65	8
0 l. 015	20	14	=	34	4

La dernière colonne fait ressortir le volume d'indicateur à introduire dans les flacons, d'après leur contenance, de façon à obtenir des variations de teintes comparables.

Le plus souvent, dans le cas des ampoules examinées en série pour une même contenance, on se borne à opérer dans les conditions pratiques d'utilisation en remplissant les ampoules avec de l'indicateur spectral, comme s'il s'agissait d'une solution injectable. Le virage obtenu (toutes questions d'effets tampons en milieux organiques mises à part) révélera seulement l'influence que la réaction du verre sera susceptible d'exercer sur les milieux que les ampoules seront destinées à contenir et ne permettra des comparaisons que pour des ampoules de même contenance.

*
* * *

Les colorations doivent être observées dans des conditions identiques de durée de contact de l'indicateur spectral avec le verre, d'intensité d'agitation et d'action de la température.

Suivant la destination de la verrerie, on pratique les essais soit à froid (bonbonnes et gros matériel), soit au bain-marie d'eau bouillante (flacons ordinaires), soit après un séjour de 20 minutes dans l'autoclave porté à 120° (ampoules, fioles à sérum, etc.).

Dans les essais à chaud, une agitation méthodique doit être pratiquée avant refroidissement pour que toute la surface intérieure des récipients soit mise en contact avec l'indicateur.

En fin d'expérience, le matériel est classé par nature et dans chaque catégorie par teintes obtenues en suivant l'ordre de l'échelle de virage.

En zone alcaline, l'intensité de la bande observable en E (dans le vert du spectre), appréciée à l'aide d'un petit spectroscope à vision directe, fournit d'utiles indications. La coloration jaune du verre de certaines ampoules n'entrave pas ce contrôle.

Les virages au rose orangé (zone acide accentuée) et au violet (zone alcaline accentuée) sont en principe éliminatoires. Dans ce cas, et pour apprécier l'intensité de la réaction, le contrôle colorimétrique sera utilement complété par une détermination titrimétrique à effectuer d'après la technique suivante :

1° Choisir deux fioles jaugées de 100-110 cc. en verre incolore et neutre, avec cols aussi larges que possible et de même diamètre, munis de bouchons neufs en liège non résineux, lavés à l'eau distillée neutre;

2° Mettre dans la première fiole, utilisée comme témoin, un volume quelconque d'indicateur spectral, boucher et renverser sur un support de façon à permettre l'observation par transparence, dans le col, jouant ainsi le rôle de tube à essais;

3° Mesurer dans la seconde fiole un volume connu (100, 50 ou 25 cc.) d'indicateur spectral ayant subi le virage au contact du verre à examiner, puis, à l'aide d'une solution centinormale (acide pour les verres alcalins et alcaline pour les verres acides), ramener l'indicateur à sa teinte initiale, sous une même épaisseur.

Des travaux antérieurs (1) ont établi que pour 100 centimètres cubes de liquide, un très bon verre exige moins d'un cc. de solution centinormale et qu'un bon verre exige au plus de 5 cc.; au-dessus de 10 cc., le verre est à éliminer.

*
* *

Nota. — 1° Le colorant triple B.R.P. est directement utilisable dans la proportion de 4 gouttes pour 5 cc. des

(1) Lesure : Préparation et stérilisation des liquides injectables 1923, p. 11.

liquides à examiner (solutions injectables, sérums, etc.) pour déterminer dans une ampoule en verre neutre les modifications susceptibles d'être apportées à la « réaction vraie initiale » par la chaleur (ébullition, autoclave) et sous l'influence du vieillissement.

2° L'essai méthodique du matériel de verrerie de toute nature par l'indicateur spectral est facilité par l'emploi d'une échelle colorimétrique. Celle-ci est réalisable :

a) D'une façon temporaire à l'aide de solutions tampons (de pH—4—5—6—7—8—8,4—9) auxquelles on ajoute du colorant B.R.P. dans les proportions indiquées pour obtenir l'indicateur spectral;

b) D'une façon stable par l'emploi de solutions minérale (1) voisines de celles aux échelles pour exploration de la zone acido-alcaline faible du pH, dont les teintes correspondent aux sept colorations du tableau précédent (2).

*
* *

Précautions à observer dans les essais à la touche.

— M. Bruère (3) a attiré l'attention sur les causes d'erreur fréquentes qui résultent de détermination du pH colorimétrique sans contrôle préalable des récipients (verres de montre, cristallisoirs ou creusets) et des agitateurs.

A ce sujet il recommande l'emploi de plaques avec alvéoles en verre borosilicaté (type Pyrex) et d'agitateurs de même composition.

(1) Documentation Le Pyrex, n° 17, p. 23.

(2) Rhône-Poulenc (Prolabo) constructeur, 12, rue Pelée Paris (XI°).

(3) P. Bruère, Bulletin de la Soc. de Ch. biol., février 1928.

*
* *

Il résulte de l'examen de ces diverses méthodes que les auteurs ont eu surtout en vue d'apprécier les conditions pratiques d'utilisation du matériel, ce qui explique la diversité des procédés et des réactifs utilisés dans des conditions de nature, de concentration, de température et de durée très variables.

La masse des verres ordinaires possède une alcalinité qui tend à s'accroître par le vieillissement et dont il y a lieu de tenir compte dans les épreuves de conservation, notamment par stockage des produits renfermés dans des récipients en verre. Signalons à titre d'exemple typique (1) le cas d'une eau distillée de laurier-cerise altérée par formation d'un dépôt ocreux de benzoïne, dû à la polymérisation de la benzaldéhyde par le cyanure alcalin formé au contact du verre ordinaire du récipient ayant cédé une quantité notable d'alcali.

(1) P. Bruère, Bull. Doct. Pharm., décembre 1929.

QUATRIEME PARTIE

VERRERIE ET NORMALISATION

Les méthodes d'essais de la verrerie, qui représentent la partie technique de ce travail, mettent en relief la nécessité d'une entente pour le choix des réactifs à utiliser et l'interprétation à donner aux résultats obtenus.

C'est là, un des buts de la *normalisation*, dont il nous a paru nécessaire de donner un aperçu rapide inséparable, à notre avis, du sujet de cette thèse et à l'ordre du jour dans le cadre national et international, ainsi qu'il ressort des travaux du dernier Congrès de Chimie Industrielle tenu à Paris en octobre 1934 (1).

D'après Tribot-Laspière (2), *normaliser* c'est substituer à divers « produits » employés au même usage un produit unique dit « normal », qui répond aux mêmes besoins qu'eux et peut les remplacer tous. Ici, le mot « produits » est pris dans le sens le plus large et s'adresse qu'aux matières premières qu'aux règles de fourniture et d'essais.

Dans le domaine qui nous intéresse, écrit le colonel P. Bruère (3), une unification s'impose après entente des usagers avec les fabricants, pour simplifier les catalogues, faire disparaître les modèles hétéroclites de fla-

(1) Communications présentées au Symposium sur la normalisation de la verrerie de laboratoire. (Edition de la maison de la chimie, 28, rue Saint-Dominique, Paris.)

(2) Standardisation et normalisation, Larousse mensuel illustré, nov. 1927.

(3) Annales des Falsif. et Fraudes, janvier 1934.

cons, pipettes, réfrigérants, etc. « Nous avons tous plus ou moins souffert, dit-il, de l'impossibilité de réassortir chez un même fournisseur des modèles voulus de flacons laveurs ou de fioles jaugées pour travail en série ».

Quelque temps avant la guerre le professeur Delépine avait exprimé le vœu qu'une entente soit réalisée entre les différents constructeurs et, récemment, M. Lormand, secrétaire général de la commission du codex français, a formulé de judicieuses observations (1) qui mettent en relief les inconvénients de la multiplicité des formes et des dimensions, ainsi que du manque de précision sur la qualité du verre. Cet auteur signale qu'en Allemagne la Dechema de Seeltze (Hanovre) édite des feuilles de normalisation dans lesquelles les différentes catégories de matériel de laboratoire sont groupées suivant des dimensions invariables, ce qui facilite les réassortiments et le montage des appareils.

*
* *

En France, l'organisation de la normalisation comprend :

1° Un *comité supérieur de normalisation* qui a essentiellement un rôle de direction, d'arbitrage et d'homologation.

Ce comité comprend des membres des grands groupements scientifiques, industriels et commerciaux et des administrations publiques; il a pour mission de conférer aux *normes* les sanctions officielles. -

2° Une *association française de normalisation* (A.F. N.O.R.) groupant les personnalités et collectivités qui s'intéressent à la puissance économique du pays. L'Af-

(1) Annales chim. analyt. 1932, p. 481.

nor (1) a un rôle de propagande, de diffusion et d'information. A ce titre elle recommande les normes, en provoque la création et vérifie celles qui sont élaborées avant de les faire homologuer.

3° Des *bureaux de normalisation*, véritables agents technique d'élaboration des normes, chargés d'établir les avant-projets.

Il reste entendu, d'une manière générale, que les normes n'ont pas un caractère immuable et sont révisibles dès que la nécessité en a été reconnue.

En conséquence, précise M. Bruère, il faut détruire l'idée qu'adopter des normes c'est nuire au progrès en imposant la fixité, tandis que, au contraire, c'est montrer la volonté d'organiser le travail sur des bases sélectionnées et perfectibles.

Les travaux précités du « Symposium » sur la normalisation de la verrerie de laboratoire ont marqué en France une volonté d'aboutir qui ressort manifestement des exposés suivants, auxquels cette question a donné lieu :

1° Introduction à la normalisation de l'outillage du laboratoire (J. Marteret, France).

2° Normalisation de la verrerie de laboratoire en Allemagne (P^r H. Franck), en Angleterre (P^r Verney Stott), en Italie (P^r Arnaldo Mauri), en Tchécoslovaquie (P^r List), en France (MM. Marteret et Thorel), en Belgique (M. Gillard).

Depuis le début de 1935, sous l'impulsion de l'*Afnor*, une Commission générale comprenant deux sections (sous-commission dite des dimensions et sous-commission dite des spécifications analytiques) poursuit méthodiquement les travaux sélectifs ayant pour objet de fixer le

(1) Siège actuel à Paris, 23, rue Notre-Dame-des-Victoires.

choix de matériel de verrerie par une entente entre les usagers et les fabricants sur les bases des vœux émis par le Symposium, réuni le 28 octobre 1934, sous la présidence de M. F. Cellerier, directeur du laboratoire d'essais au Conservatoire National des Arts et Métiers, assisté de M. Girardeau, directeur de l'Afnor :

1° Que soient poursuivis, dans les divers pays, les travaux de normalisation de la verrerie de laboratoire par la collaboration des producteurs, des fournisseurs, des consommateurs, des chimistes et des physiciens.

2° Que l'attention soit attirée sur les points suivants :

a) Quels sont les appareils à normaliser ?

b) Quels sont les éléments à normaliser (force, dimensions, tolérances, qualités physiques et chimiques du verre, méthodes d'analyses) ?

3° Que soit poursuivie une entente internationale portant :

a) Sur la température à adopter pour le jaugeage (20°);

b) Symbole, jaugeage, graduation.

*
* *

Pour nous maintenir dans le cadre que nous nous sommes imposé, nous bornerons nos indications aux références ci-dessus en donnant, à titre indicatif, un exemple de norme et en faisant toutefois remarquer combien il serait désirable qu'une méthode de travail similaire soit appliquée au matériel pour usages pharmaceutiques du temps de paix et en campagne (ampoules, récipients ronds et carrés, etc.).

La normalisation est dominée par le principe de l'interchangeabilité et du remplacement; à ce titre, dans

le domaine qui nous intéresse, elle représente tout à la fois une sécurité et une économie.

Nous ne pouvons que former des vœux pour que les travaux effectués dans ce sens, dans le cadre national, reçoivent une large diffusion et une consécration aussi rapide que possible dans le cadre international.

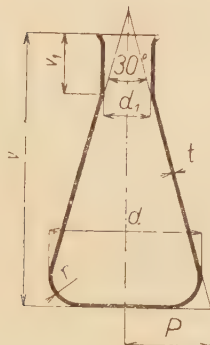
A titre d'exemple nous reproduisons aux pages suivantes deux normes tchécoslovaques et une norme russe, que M. Faivret nous a autorisé à emprunter au travail très intéressant qu'il a fait sur cette question (1).

(1) Th. Faivret : La normalisation de la verrerie de laboratoire. *Annal. Chim. Anal.* 1934, pp. 346 et suivantes.

ČSN 1096—1931.
Tab. V.

ČS. NORMEN.

ERLENMEYERKOLBEN.

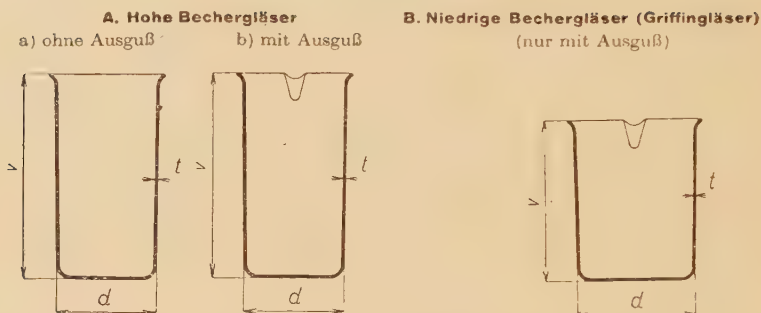


Bezeichnung eines Erlenmeyerkolbens von 250 cm³ Kochinhalt:
Erlenmeyerkolben 250 ČSN 1096.

Koch- inhalt	Äußerer Kolben- durchmesser d	Gesamt- höhe v	Innerer Halsdurchmesser d₁		Halslänge v₁	Wanddicke t
			Nennmaß	Zul. Abweich.		
cm ³	mm					
50	46	82	18	± 0.75	25	0.75 — 1.25
100	57	102	18		25	
200	73	132	23		30	
250	79	143	23		30	
300	83	150	28		35	
500	100	182	28	± 1	35	1 — 1.5
750	113	210	28		35	
1000	122	225	38		50	1.5 — 2
1500	140	262	38		50	
2000	154	288	38		50	
3000	176	325	47	± 1.5	60	1.5 — 2.5
5000	208	385	47		60	

1. Material: Glas nach ČSN
2. Zulässige Abweichungen: Kolbendurchmesser ± 2 mm,
Gesamthöhe ± 3 mm.
3. Der Kochinhalt reicht bis zu $\frac{3}{4}$ bis $\frac{4}{5}$ der Höhe des kegelförmigen Teiles. Es ist die Menge, die im Kolben ohne Schwierigkeit erhitzt werden kann.
4. Die Bodenfläche ist eben oder mäßig nach innen gewölbt. Der Durchmesser der Bodenfläche beträgt ca. 1.4 P, der Rundungshalbmesser ca. 0.3 P. Der Scheitelswinkel des Kegelmantels beträgt 30°.

BECHERGLÄSER.



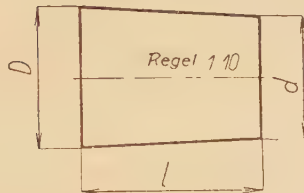
Bezeichnung eines hohen Becherglases mit Ausguß, von 250 cm³ Kochinhalt:
Becherglas A b 250 ČSN 1096.

Bezeichnung eines niedrigen Becherglases von 250 cm³ Kochinhalt:
Becherglas B 250 ČSN 1096.

Kochinhalt	Hohe Bechergläser		Niedrige Bechergläser		Wanddicke
	Außendurchmesser unten d	Höhe v	Außendurchmesser unten d	Höhe v	
cm ³	mm				t
25	30	55	—	—	0.75—1
50	38	65	40	56	
100	45	80	50	70	
150	50	90	55	85	
250	60	110	65	90	
400	70	130	75	100	1—1.5
600	80	150	85	115	
800	85	165	95	135	
1000	90	185	105	145	
1500	100	210	122	165	1.25—1.75
2000	110	235	134	185	
3000	130	280	—	—	

1. Material: Glas nach ČSN
2. Zulässige Abweichungen; Außendurchmesser ± 1 mm für Bechergläser bis 400 cm³,
 ± 2 mm für Bechergläser über 400 cm³,
Gesamthöhe ± 3 mm.
3. Der Kochinhalt beträgt $\frac{3}{4}$ bis $\frac{4}{5}$ des Gesamtinhalts. Es ist die Menge, die ohne Schwierigkeit im Becherglas erhitzt werden kann.
4. Die Bodenfläche ist eben oder mäßig nach innen gewölbt. Der Durchmesser der Bodenfläche beträgt ungefähr $\frac{3}{4}$ des Außendurchmessers.
5. Die Bechergläser sind gegen den Boden schwach verjüngt. Der unter dem Rand gemessene Außendurchmesser des Becherglases darf höchstens um 5% größer sein als der Außendurchmesser unten.

KEGELSCHLIFFE.



Bezeichnung eines austauschbaren Kegelschliffes von kleinerem Durchmesser $d=20$ mm:

Kegelschliff V 20 ČSN 1115.

Bezeichnung eines unaustauschbaren Kegelschliffes von kleinerem Durchmesser $d=20$ mm:

Kegelschliff 20 ČSN 1115.

Maße mm.

Bezeichnung	Kleinerer Durchmesser d	Größerer Durchmesser D	Schliff-länge l
3	3	5	20
5	5	7.5	25
7	7	10	30
11	11	14.5	35
15	15	18.8	38
20	20	24	40

Bezeichnung	Kleinerer Durchmesser d	Größerer Durchmesser D	Schliff-länge l
25	25	29.2	42
30	30	34.5	45
35	35	40	50
40	40	45	50
45	45	50	50
50	50	55	50

1. Kegel 1:10, Einstellwinkel $2^\circ 52'$.
2. Austauschbare Kegelschliffe sind an beiden eingeschliffenen Teilen mit dem Zeichen V zu versehen.
3. Austauschbare Kegelschliffe müssen vakuumdicht sein.
4. Zulässige Abweichungen:

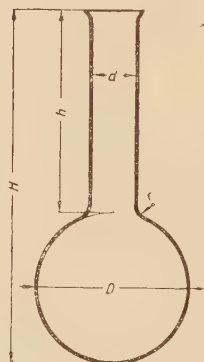
Ansführung des Kegelschliffes	Zeichen	Zulässige Abweichung der Durchmesser d und D	Zulässige Abweichung des Einstellwinkels
Austauschbar	V	$\pm 1\%$	$\pm 1'$
Unaustauschbar	—	$\pm 5\%$	$\pm 1^\circ$

Beispiel der Anwendung und Ausgestaltung:

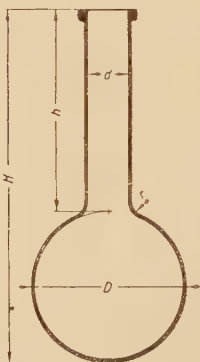


С. С. С. Р. Совет Труда и Обороны Комитет по Стандартизации	ОБЩЕСОЮЗНЫЙ СТАНДАРТ	ОСТ 484
	КОЛБЫ КРУГЛОДОННЫЕ узкогогорлые (горло длинное) Сортамент	МБИ (И.В.):666

С отогнутыми краями



С накладными краями



Пример обозначения круглодонной узкогогорлой колбы (с длинным горлом) емкостью в 500 см³ с накладными краями:

Колба круглод. узкогогорлая 500 с накладн. краями ОСТ 484

мм

Номинальная емкость см ³	100	250	500	750	1000	2500
Внешний диаметр шара D	61	84	103	116	128	178
Общая высота H	151	184	248	276	298	388
Внутренний диаметр горла d	23	23	28	28	28	38
Длина горла h	90	100	145	160	170	210
Радиус закругления r (не менее)	10	10	12	12	12	15
Толщина стенок	0,75—1,25		1—1,5		1,5—2	

Номинальная емкость — от 75 до 80% полной емкости.

Под номинальной емкостью понимается то количество жидкости, которое может быть нагрето в колбе.

Допускаемые отклонения:

В диаметре шара ± 3 мм
В общей высоте ± 3
Во внутренн. диаметре горла ± 0,75 мм

Колбы емкостью до 250 см³ изготовляются с отогнутыми краями; емкостью свыше 250 см³ с накладными краями.

Июль 1929

Утвержден Комитетом по стандартизации при Совете Труда и Обороны 9 апреля 1929 года, как обязательный с 1 октября 1929 года.

Мосгублит 48.010. Тираж 3.000

Изд-во «Техн. Управл.»

21 тип. «Мосполиграф», 1216.

CONCLUSIONS

Au cours de cette étude sur les méthodes d'essais de la verrerie, nous nous sommes proposés de rechercher les techniques susceptibles de retenir pratiquement l'attention pour l'examen du matériel destiné aux usages pharmaceutiques et des laboratoires d'analyses.

Après un rappel historique concernant la matière première, le verre, obtenu empiriquement pendant de longs siècles, nous avons mis en relief la nécessité d'une fabrication définie et adaptée aux usages auxquels sont destinés les objets fabriqués.

A ce sujet nous avons montré qu'il y avait lieu actuellement de distinguer plusieurs catégories de verres parmi lesquels une mention toute particulière concerne les verres borosilicatés, dont la neutralité, la stabilité et la résistance thermique marquent un des progrès les plus remarquables de la verrerie moderne.

Nous avons indiqué en outre que le choix d'un verre était dominé pratiquement et économiquement (en raison du prix de revient relativement élevé des verres borosilicatés) par l'usage auquel il était destiné, permettant ainsi d'établir des différences de durée de contact à froid et à diverses températures, dont l'importance

varie suivant la nature (acide, alcaline, neutre, aqueuse, alcoolique, liquide ou solide) et l'instabilité plus ou moins rapide des produits mis en expériences...

En ce qui concerne les méthodes d'essais, il ne fait aucun doute que celles qui sont basées sur l'étude, par rapport à un échantillon-type, du produit en verre à examiner, préalablement pulvérisé, donnent les meilleurs résultats pour les appréciations de longue durée.

Le principal reproche à leur faire réside dans la nécessité de détruire l'échantillon à examiner, ce qui limite leur emploi aux opérations de tirages en série, sur des lots de même provenance.

Il est nécessaire, d'autre part, que les surfaces mises en contact soient très voisines, ce qui exige des pulvérisations complétées par des tamisages effectués dans des limites strictes de dimensions des mailles des tamis, toutes conditions pratiquement difficiles à réaliser.

II. — Au cours de cette étude est apparu nettement, pour les essais de pratique courante, l'intérêt des méthodes qui font appel aux virages colorimétriques, complétés, s'il y a lieu, par une appréciation titrimétrique effectuée dans des conditions toujours identiques :

a) de surfaces en contact pour un volume déterminé de réactif;

b) de températures aussi rapprochées que possible des conditions d'utilisation;

c) de comparaison avec un étalon.

A ce point de vue, la méthode de P. Bruère, basée

sur l'utilisation d'un indicateur mixte, dit spectral, avec étalon stable de comparaison, nous a fourni des résultats qui répondent largement aux besoins de la pratique courante pour les essais de verrerie destinée aux usages pharmaceutiques et utilisée au laboratoire.

Cette méthode figure d'ailleurs au formulaire du Service de Santé de l'armée (Edit. 1930).

Nous avons signalé en outre que cet auteur avait mis en relief :

a) D'une part, la possibilité d'opérer avec sécurité avec le verre boro-silicaté du type Pyrex.

b) Les erreurs fréquemment commises dans la détermination du pH colorimétrique, notamment par l'emploi de verres de montres et d'agitateurs non contrôlés et susceptibles, par simple frottement, d'accuser un virage au contact de l'indicateur spectral utilisé comme témoin.

III. — Enfin, il nous a paru nécessaire de compléter cette étude par un rappel sommaire de l'importance de la *normalisation* dans ce domaine; à cet effet, nous avons mis en relief les efforts accomplis en France et dans divers pays et signalé les bases sur lesquelles un travail important était actuellement en cours à Paris.

Il ne fait aucun doute que les travaux qui concernent plus spécialement la verrerie de laboratoire ne manqueront pas d'avoir leur répercussion sur la verrerie destinée aux usages pharmaceutiques et que, dans un avenir prochain, les diverses pharmacopées bénéficieront des tra-

vaux accomplis dans cette voie et auxquels nous nous
sommes efforcés par ce travail d'apporter notre modeste
contribution.

Nancy, le 8 avril 1935
Le président du jury,
R. DOURIS.

Vu et approuvé
Nancy, le 9 avril 1935
Pour le Doyen de la Faculté de Pharmacie,
Le Professeur délégué,
R. DOURIS.

Vu et permis d'imprimer
Nancy, le 10 avril 1935.
Pour le Recteur de l'Académie de Nancy,
Le vice-président du Conseil de l'Université,
L. SPILLMANN.

Imp. spéciale de la Librairie PICART
